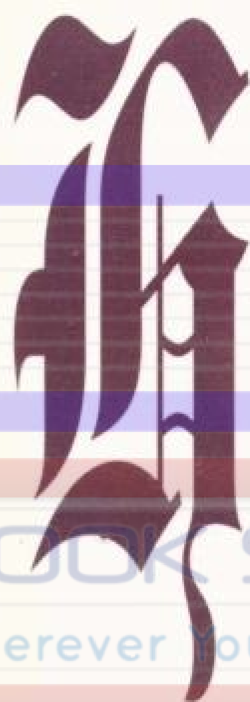
G.N. FAĐEEV



Hóa học và màu sắc



NHÀ XUẤT BẢN
KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

G.N.FADEEV

HÓA HỌC VÀ MÀU SẮC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI



Dịch theo nguyên bản tiếng Nga:

Г.Н. Фадеев. Химия и цвет.Москва"Просвещение".

5-54 / KHKT-01 84-68-00

Mục lục

Lời nói đầu

Cuốn sách "HÓA HỌC VÀ MÀU SẮC" của G.N. FAĐEEV, Nhà xuất bản Phổ thông, Maxcova, đề cập tới một lĩnh vực rất lý thú của hóa học là màu sắc.

Bằng lối viết dễ hiểu, sinh động và hấp dẫn, tác giả chẳng những đưa chúng ta đi vào thế giới hóa học và màu sắc, mà còn giúp chúng ta hiểu rõ phân tử của các chất nhuộm màu có cấu tạo như thế nào và cái gì quyết định màu sắc của chúng.

Tác giả làm rõ bản chất màu sắc của các chất theo quan điểm cấu trúc hóa học và tính chất hóa học; nêu lên vai trò của các phân tử màu trong sinh học, trong hóa kỹ thuật, hóa phân tích, trong các hiện tượng mà chúng ta bắt gặp hàng ngày và các ứng dụng thực tế của các chất có màu trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật khác nhau.

Chúng tôi mong nhận được các ý kiến của bạn đọc xa gần để nội dung cuốn sách được hoàn thiện hơn nữa trong lần tái bản sau.

Các ý kiến đóng góp xin được gửi về: Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội.

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

1 CHUYỆN NGỰA HỒNG, MÁU XANH VÀ LÁ CÂY MÀU ĐỎ

Trong suốt một thời gian dài, những câu thơ nổi tiếng của nhà thơ Nga vĩ đại Xergei Exenin:

"Một sáng mai xuân âm vang rộn rã
Ta như phi trên chú ngựa hồng..."

vẫn chỉ gợi lên ở người đọc một hình tượng thi ca tuyệt mỹ, nhưng phi thực tế. Ai cũng biết rằng trong thiên nhiên không có ngựa hồng. Tuy nhiên đấy lại là một hình ảnh có thật, do tài nhìn chính xác của nhà thơ. Lúc hừng đông, khi chưa có Mặt Trời, mà chỉ mới có những tia nắng xuất hiện trên mặt đất, "ánh bình minh" phủ trên những cảnh vật màu trắng một sắc hồng mềm mại. Những tia "đỏ" chiếm phần lớn trong ánh sáng khi được phản chiếu từ bề mặt màu trắng làm cho ta nhìn thấy màu hồng hay đỏ nhạt. Đấy là một trong những đặc điểm cảm thụ thế giới màu sắc của chúng ta.

Như vậy, màu sắc chẳng những phụ thuộc vào chỗ chất có màu gì, mà còn vào chỗ nó được chiếu sáng như thế nào. Chúng ta chỉ phân biệt được màu sắc của chất khi có ánh sáng chiếu vào nó. Trong bóng tối, mọi vật đều đen. Do đó muốn hiểu được bản chất của màu sắc, ta phải biết những tính chất của tia sáng.

Những tình tiết hoàn toàn khác lại làm cho chúng ta tin chắc rằng thành ngữ "máu xanh" có thể mang nghĩa đen, chứ không phải nghĩa bóng. Máu của những loại cá bắt được ở biển có màu sắc không khác gì máu của những sinh vật lớn khác. Nhưng dưới đáy sâu đại dương có những sinh vật mà máu trong cơ thể của chúng thực sự có màu xanh lam. Một trong những đại diện của loại này là loài hải sâm.

Sắc tố máu của chúng không chứa sắt, mà chứa vanađi. Chính các hợp chất của vanađi làm cho chất lỏng trong loài hải sâm có màu xanh lam. Dưới những độ sâu mà chúng ở, lượng oxi trong nước rất ít và chúng phải thích nghi với điều kiện như vậy. Trong các cơ thể phát sinh những hợp chất "làm việc" theo một cách hoàn toàn khác so với các sinh vật sống trong bầu không khí. Cấu trúc của những hợp chất được hình thành cũng quyết định màu sắc.

Các nhà làm vườn và trồng hoa không lấy gì làm ngạc nhiên trước tính chất bất thường của màu sắc hoa lá. Hoa tuylip màu đen, hoa hồng màu xanh lam và những màu sắc khác nhau của hoa tử đinh hương ta có thể thấy ở bất kỳ cuộc triển lãm hoa nào. Và dù cho lá cây có màu lục (bởi vì trong chúng có chất diệp lục), nhưng không phải cây nào cũng vậy. Có thể kể cho bạn một loạt cây mà lá của chúng có màu khác: màu hoa cà, màu tím đậm, màu đỏ hay tổ hợp các màu không phải màu xanh. Những quá trình xảy ra trong các lá cây này dẫn đến sự tạo thành chẳng những diệp lục tố màu lục mà cả những cấu trúc hóa học chiếm ưu thế trong chúng và tạo cho những chiếc lá có vẻ bình thường ấy một màu sắc lạ thường. Ở đây sao lại không nhớ lại những câu thơ khác của Exenin:

"Bóng trăng như chú thỏ con
Dạo chơi trên thảm cỏ non xanh màu nước biển"

Quyển sách này sẽ giúp ta giải đáp những vấn đề: vì sao có màu sắc và màu sắc xuất hiện như thế nào, cấu trúc bên trong của các phân tử có quan hệ gì với màu sắc của chất. Sách trình bày những cơ sở lý thuyết về sự xuất hiện màu sắc, những nguyên nhân thay đổi màu của chất ở trạng thái rắn, trong các hợp chất khác nhau, trong các hỗn hợp và trong dung dịch. Sách đặc biệt chú ý đến tầm quan trọng của những đặc điểm khác nhau ở những chất có màu đối với hoạt động của con người.

Ngày nay không ai còn ngạc nhiên trước những loại sơn phát quang lấp lánh trong bóng tối, những phim màu và ảnh màu, những

loại vải với những màu sắc lạ thường. Mới ngày nào chúng ta chẳng nhìn máy thu hình màu vô tuyến như một vật kỳ lạ là gì? Khoa học và kỹ thuật hiện đại đang ngày càng cho phép chúng ta thực hiện thiên hướng của con người là tiến đến cái đẹp, cái lộng lẫy và đầy màu sắc. Những thành quả của nền sản xuất hóa học, những thành tựu trong các ngành khoa học gần gũi: sinh học, vật lý, y học cũng như tác dụng của chất bán dẫn và các quá trình quang học trong tia laze chúng ta không thể nào hiểu được nếu không biết những cơ sở của tương tác giữa ánh sáng với các phân tử mà kết quả là sinh ra màu sắc.

Mục đích của quyển sách là nói về cấu trúc của những phân tử mang màu sắc, là xét chi tiết những điều kiện làm cho các phân tử có màu và có thể thay đổi màu. Bởi lẽ điều này phụ thuộc vào cấu tạo phân tử, cũng như vào môi trường xung quanh và tác động bên ngoài.

Màu sắc, cũng như bất kỳ một hiện tượng tự nhiên nào, có những đặc điểm mà chúng ta cho là thuộc những lĩnh vực khác nhau của khoa học tự nhiên. Cho dù chúng ta có xem xét một cách tỉ mỉ bản chất hóa học của màu sắc, chúng ta cũng không thể không nhớ lại những bài học vật lý đã nghiên cứu các tính chất của tia sáng, quang phổ và các hiện tượng khác có liên quan đến vấn đề màu sắc, những bài học sinh học nói về những đặc điểm của thị giác. Bởi lẽ những màu sắc mà chúng ta cảm thụ là kết quả của các quá trình sau:

1) Quá trình tương tác giữa các dao động điện từ, tạo ra tia sáng với các phân tử của chất;

2) Quá trình hấp thụ có chọn lọc các sóng ánh sáng do đặc điểm về cấu trúc của phân tử có màu quyết định;

3) Quá trình tác động của các tia sáng được phản chiếu hay đi xuyên qua chất lên võng mạc hay lên một dụng cụ quang học có khả năng phân biệt màu sắc.

Vì vậy trước tiên quyển sách sẽ trình bày những tính chất cơ bản của ánh sáng và những quy luật tương tác giữa ánh sáng với chất.

Không có ánh sáng thì mọi vật đều tối đen. Tuy nhiên ánh sáng thấy được chỉ là một phần nhỏ của cả dòng sóng điện từ mà con người có thể nhìn thấy trực tiếp được. Màu sắc cũng có thể phát sinh khi dòng sóng điện từ tác dụng lên chất không thể cảm thụ được bằng mắt thường. Chẳng hạn khi chiếu tia tử ngoại lên một số sơn và vải thì chúng bắt đầu phát ra những màu sắc khác nhau mà đôi khi trông rất diệu kỳ. Các electron hấp thụ năng lượng của những tia đập vào và bắt đầu phát nó ra, dưới dạng sóng với bước sóng khác đi mà mắt người có thể cảm thụ được.

Trạng thái của các electron trong phân tử là cơ sở để giải thích màu sắc. Độ linh động của các electron, khả năng di chuyển từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác, từ nguyên tử này sang nguyên tử khác của chúng, tất cả những cái đó tạo nên khả năng xuất hiện màu sắc. Hóa học hiện đại được xây dựng trên những quan niệm về bản chất hai mặt của electron: *hạt* và *sóng*. Chính vì vậy mà chúng ta đã phải nghiên cứu tỉ mỉ những quan niệm về cấu tạo electron của các phân tử vô cơ và hữu cơ. Sau này khi xét các quá trình xuất hiện màu và biến mất màu, chúng ta sẽ nhiều lần trở lại trạng thái năng lượng của các electron trong hệ nguyên tử và phân tử cụ thể.

Chỉ trên cấp độ electron chúng ta mới hiểu được những nguyên lý của học thuyết về màu sắc. Vận dụng những nguyên lý này, chúng ta có thể xem xét một cách kết quả sự xuất hiện màu ở muối không màu khi hòa tan nó trong nước hay các dung môi khác, sự bạc màu của thuốc nhuộm dưới tác dụng của ánh sáng Mặt Trời, tác dụng của các chất chỉ thị và các dụng cụ xác định nhiệt độ có màu gọi là "các nhiệt kế màu". Các thuốc nhuộm và sơn chẳng những tô điểm cho cuộc sống của chúng ta, mà còn có tác dụng hỗ trợ trong kỹ thuật và trong các ngành kinh tế quốc dân, làm cho các kim loại không bị phá hủy, làm bền các sản phẩm bằng nhựa và thủy tinh, làm cho chúng ta tránh được các chất độc, bởi vì màu sắc của chúng là tín hiệu về nguy cơ nhiễm độc. Chúng được áp dụng rất rộng rãi chẳng những trong hóa

học, mà cả trong công nghệ hóa học. Trong y học, các phản ứng màu giúp ta phát hiện kịp thời các chứng bệnh, thuốc sơn phát quang giúp ta theo dõi các khí cụ trong buồng lái ôtô tranh tối tranh sáng, trong con tàu vũ trụ và trên đài thuyền trưởng của con tàu viễn dương vượt qua đại dương bao la trong mọi thời tiết.

2 CẦU VỒNG THẤY ĐƯỢC VÀ KHÔNG THẤY ĐƯỢC

2.1. Bảng màu của những họa sĩ cổ

Từ trong bóng tối bỗng hiện ra những hình vẽ kỳ lạ, trước cái nhìn sửng sốt của đoàn người du lịch. Đó là hình những con bò rừng dũng mãnh, những con hươu nhanh nhẹn và những con đama mảnh khảnh được vẽ lên vách hang. Điều ngạc nhiên hơn cả là những hình vẽ này là những hình vẽ màu. Liền sau phát hiện này, hang Altamir ở tỉnh Santander thuộc nước Tây Ban Nha đã trở thành một trong những thắng cảnh của Trái Đất. Từ đó, đã một thế kỷ (các hình vẽ được tìm thấy năm 1876) hang Altamir là đích hành hương của đông đảo các nhà du lịch ở khắp mọi nơi trên thế giới. Người ta bị lôi cuốn đến đây là vì bức bích họa trong hang rất cổ so với những phác thảo về người thượng cổ tại những điểm khác của hành tinh. Đây là bức tranh màu cổ nhất của thời kỳ tiền sử. Người sáng tạo ra nó là một họa sĩ thuộc thời kỳ đồ đá cũ. Mặc dù số màu rất hạn chế, bột màu ở đây là than, phấn, đất sét màu và một số "đất màu" khác, nhưng bức tranh ở hang Altamir đối với chúng ta có một tầm quan trọng, nó chứng tỏ cái thiên hướng ngàn đời, bất di bất dịch của con người là mô tả thế giới trong màu sắc.

Mới đầu bảng màu của những họa sĩ không có gì phong phú và phát triển rất chậm. Tuy nhiên, 4000 năm trước đây, ở Ai Cập đã có ít nhất là bốn loại thuốc màu:màu đỏ ocrơ nung, thần sa và hai thuốc nhuộm đỏ hữu cơ là đỏ chàm và đỏ tía. Nghiên cứu các di tích cổ, người ta thấy rằng, ngoài thuốc nhuộm đỏ, người Ai Cập còn biết thuốc nhuộm màu xanh chàm và xanh lục. Sở dĩ chúng rất bền màu,

khiến cho những người đương thời phải kinh ngạc, là vì đa số chúng là những oxit hay những muối, nghĩa là những hợp chất thiên nhiên bền nhất. Chính đấy là những dạng chất mà các kim loại có xu hướng tự chuyển thành và được dùng làm cơ sở cho những thuốc nhuộm cổ.

Theo dữ kiện của những công trình nghiên cứu tỉ mỉ thì thuốc nhuộm chàm là thủy tinh đồng tán nhỏ. Nó chẳng những chịu được tác dụng của ánh sáng, mà còn chịu được tác dụng của axit và kiềm. Chất màu lục trên cơ sở đồng chắc là đồng axetat. Rất có thể là crom oxit (Cr_2O_3) cũng được dùng làm một loại thuốc màu lục khác. Men màu chàm thẫm của thời bấy giờ chắc chắn có chứa bột màu coban oxit, một chất mà ngày nay cũng được dùng để nấu thủy tinh xanh chàm.

Ở Nga, những nhà chép sử, các họa sĩ và những người chép các bản viết tay, từ thế kỷ XI đã có một bộ màu phong.phú để tô màu các chữ hoa, các tiết đầu chương. Ở các di tích văn tự Nga cổ xưa như "Phúc âm Ostromirov" (1056 - 1057), v.v. người ta đã thấy có thần sa đỏ, có trắng chì (chì cacbonat), có đồng axetat, có untramarin và nhiều thuốc màu trên cơ sở hữu cơ. Các nghệ nhân cổ Nga đã biết khả năng biến màu của thuốc màu. Chẳng hạn họ đã tính đến khả năng hóa đen của thần sa dưới tác dụng của ánh sáng. Chúng ta đọc thấy trong một bản chép tay cổ của nhà thờ: "... còn thần sa thì phải viết bên trong nhà thờ, mà không được viết bên ngoài, bởi vì nó sẽ hóa đen". Họ cũng đã biết được độc tính của một số chất màu. Có cả một "mục" viết về đề tài này: "Lấy gì để chữa những chất độc do đồng và gỉ đồng gây ra".

Khi số lượng màu tăng lên, thì đồng thời người ta cũng đã có thêm những tư liệu về các tính chất chính yếu của chất màu: tương tác với ánh sáng, thay đổi màu, tăng hoặc giảm màu, v.v. Tuy nhiên, mãi đến sau này người ta mới giải thích được màu phát sinh như thế nào. Để hiểu rõ bản chất của màu sắc, trước hết cần phải biết ánh sáng là gì. Nhà vật lý và hóa học người Anh Isaac Newton là người

đầu tiên đã có ý định nghiên cứu ánh sáng. Thay cho những truyền thuyết trừu tượng trước đó, ông đã đưa ra một giả thuyết dựa vào quan sát và thí nghiệm.

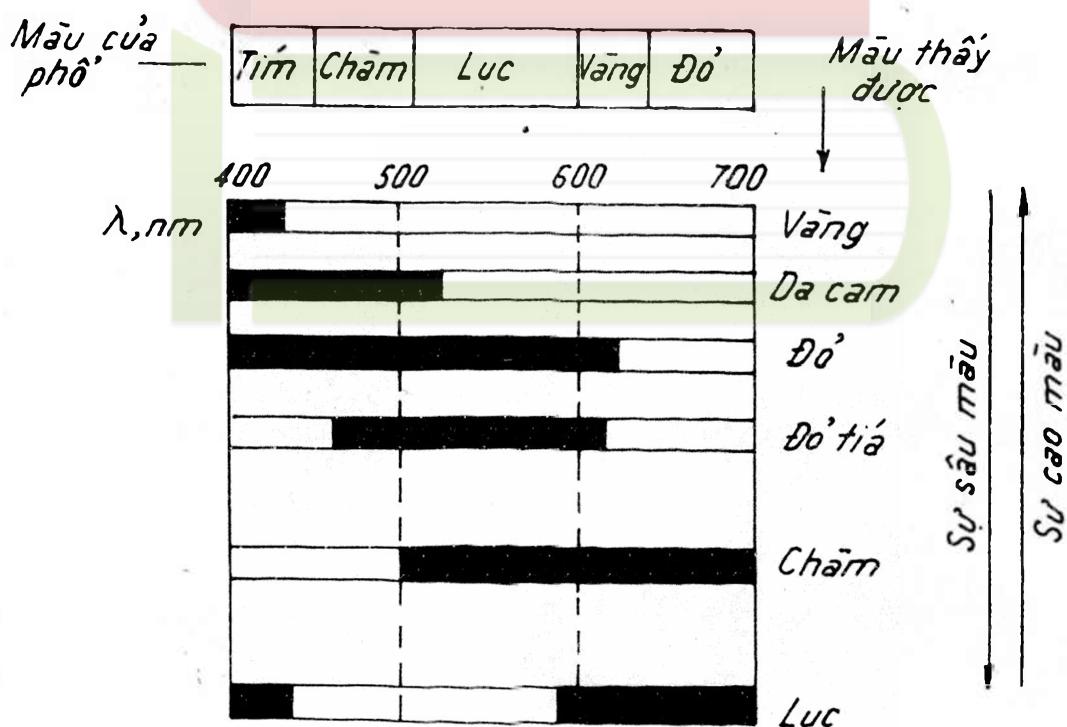
2.2. Phổ ánh sáng Mặt Trời

Trẻ em cũng như người lớn, vui sướng biết bao khi nhìn thấy cầu vồng hiện ra trên bầu trời sau một cơn mưa hè ấm áp. Ta không thể thiếu một cảm xúc hồi hộp dễ chịu lạ thường khi nhìn thấy một vòng cung đồ sộ bắt qua nửa bầu trời và hai đầu của nó dường như ôm trọn lấy Quả Đất.

Tuy nhiên không phải lúc nào cầu vồng cũng hiện ra, mà chỉ trong trường hợp Mặt Trời không cao và chỉ nhìn thấy cầu vồng khi đứng quay lưng về phía nguồn ánh sáng ban ngày, về phía Mặt Trời. Các tia nắng phản chiếu trên các giọt nước mưa và chiếu trở lại phía chúng ta thành một cầu vồng nhiều sắc.

Chúng ta cảm ơn nhà vật lý vĩ đại người Anh Issac Newton đã dạy cho con người biết tạo ra cầu vồng nhân tạo bằng cách cho tia nắng đi qua một lăng kính ba mặt. Người ta đã nhận ra rằng ánh sáng trắng là tổng hợp các tia có màu sắc khác nhau (hình 1) và sự phân tách nó bằng lăng kính cho ra một phổ liên tục với những màu sắc chuyển tiếp dần từ màu này sang màu khác (hình 2). Mắt không tinh không thể tìm thấy những ranh giới của những khoảng màu cơ bản trong phổ, thế nhưng ở các trường phổ thông Nhật Bản, bằng cách luyện đặc biệt, người ta có thể đạt tới trình độ phân biệt được 240 màu sắc khác nhau. Mắt của các họa sĩ lão luyện cũng phân biệt được khoảng từng ấy màu sắc. Còn chúng ta, khi nhìn cầu vồng, thường chỉ có thể nhận ra bảy màu: đỏ, cam, vàng, lục, lam, chàm, tím. Bên trong mỗi miền phản ứng với màu cơ bản lại có những sắc thái của một trong hai miền hỗn hợp (ví dụ, trong miền vàng thì có sắc thái cam hay chàm). Màu sắc của một miền cầu vồng, cũng như màu sắc của bất kỳ một chất có màu nào, đều được quyết định bởi bước sóng có năng lượng trội hơn trong bức xạ đã cho (hình 1).

Ban ngày bầu trời có màu xanh lam, nhưng lúc hoàng hôn, ta lại thấy nó có màu hồng da cam. Màu của bầu trời phụ thuộc vào chỗ bộ phận nào của ánh nắng ban ngày chiếu đến mắt chúng ta. Như đã nói, tia nắng chứa trong nó tất cả các màu sắc của cầu vồng hay các sóng ánh sáng có bước sóng khác nhau. Không phải tất cả chúng đều xuyên qua chất một cách dễ dàng như nhau. Một số sóng ánh sáng đó bị các phân tử hay các nguyên tử của chất ngăn cản, còn số khác thì đi qua gần như một cách thông suốt. Những tia có bước sóng ngắn như lam và chàm bị các phân tử khí trong không khí phản chiếu và bị tán xạ. Và chúng ta cảm thụ chúng là màu xanh lam của bầu trời. Những tia có bước sóng dài như đỏ và da cam xuyên qua lớp không khí dày đặc khá dễ dàng và lúc hoàng hôn chúng ta nhìn thấy Mặt Trời có màu da cam và bầu trời cũng có màu gần như vậy. Trong các chất khác, mà chúng ta thấy có màu, cũng xảy ra hiện tượng như vậy. Nếu năng lượng của các sóng ánh sáng ở toàn bộ phần trông thấy của phổ được hấp thụ hay phản xạ như nhau, thì mắt chúng ta thấy chất có màu

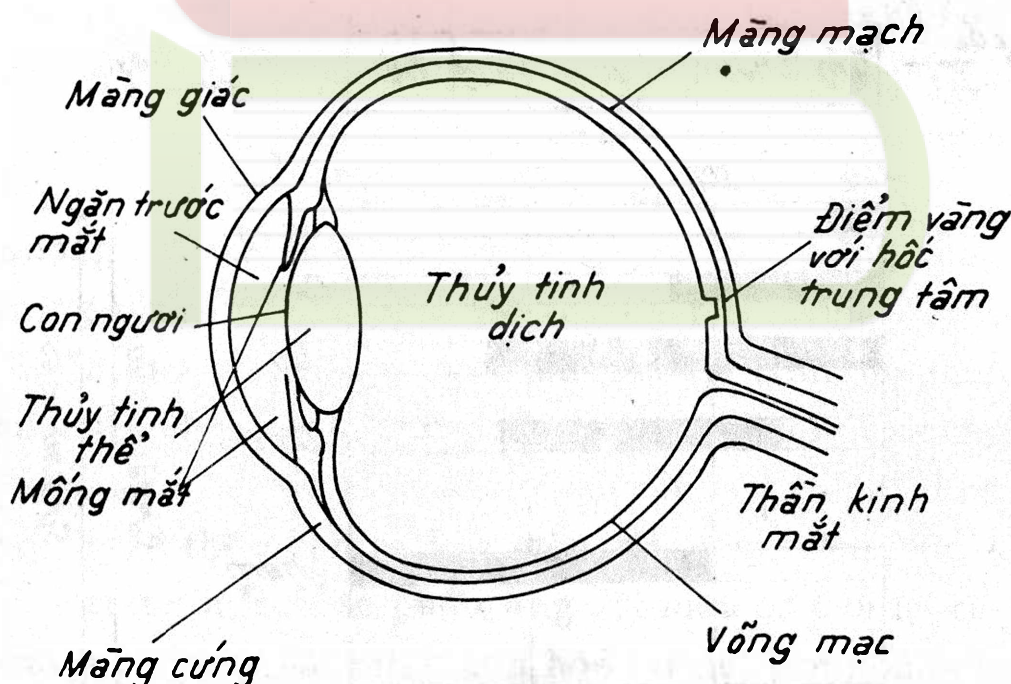


Hình 1. *Màu sắc liên quan với bước sóng bức xạ.*

trắng hay không màu. Còn nếu chất hấp thụ hay phản xạ chủ yếu những tia có bước sóng nhất định (hình 1) thì ta nói nó có màu này màu nọ, tùy thuộc vào bước sóng của bức xạ đã đến với mắt chúng ta.

Như vậy cái mà chúng ta gọi là màu sắc là kết quả của hai hiện tượng hóa lý: quá trình tương tác của ánh sáng với các phân tử của chất và tác động lên võng mạc của những sóng phát ra từ chất. Phần cuối của dây thần kinh nằm trong mắt bao gồm những thể hình que và hình nón (hình 2). Các sóng của bức xạ ánh sáng điện từ được các thể hình nón thu nhận và gây nên cảm giác màu sắc này nọ. Màu của chất được chúng ta thu nhận là màu phụ với màu (nghĩa là với các bước sóng) mà chất đã hấp thụ (bảng 1). Trong bản thân chất (hay trong hợp chất có màu) "chịu trách nhiệm" về màu là các electron cũng như các dao động và chuyển động quay của các phân tử và các nguyên tử, các nhóm nguyên tử tạo thành phân tử.

Trong bảng 1 có nêu ra "màu" của ánh sáng đã được hấp thụ và màu của chất mà chúng ta thấy nó có. Các bạn hãy chú ý rằng mỗi



Hình 2. *Cấu tạo của mắt người.*

bước sóng ứng với một năng lượng xác định mà các sóng này có. Bước sóng càng ngắn thì khi va chạm, tia sáng truyền cho chất càng nhiều năng lượng.

Ánh sáng vừa là *sóng*, vừa là *hạt* và được gọi là *photon* hay *lượng tử ánh sáng*. Ta có thể tính được năng lượng của 1 mol lượng tử ánh sáng có bước sóng λ nào đó.

Theo hệ thức Planck $E = h\nu$, hay đối với một mol $E = h\nu N_A$ (trong đó số hạt bằng số Avogadro $N_A = 6{,}023.10^{23}mol^{-1}$) - năng lượng tỉ lệ với tần số dao động.

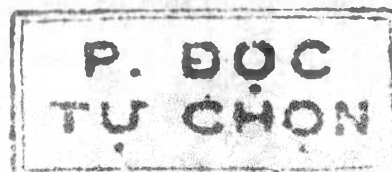
Bảng 1. **Màu của các hợp chất có một dải hấp thụ ở phần phổ thông thấy (khi chiếu bằng ánh sáng ban ngày)**

Bước sóng của vạch hấp thụ, nm	Năng lượng kJ/mol	Màu của ánh sáng hấp thụ	Màu của chất
400 - 435	299 - 274	Tím	Lục - vàng
435 - 480	274 - 249	Lam	Vàng
480 - 490	249 - 244	Lam - lục nhạt	Da cam
490 - 500	244 - 238	Lục - lam nhạt	Đỏ
500 - 560	238 - 214	Lục	Đỏ tía
560 - 580	214 - 206	Lục - vàng	Tím
580 - 595	206 - 200	Vàng	Lam
595 - 605	200 - 198	Da cam	Lam - lục nhạt
605 - 750	198 - 149	Đỏ	Lục - lam nhạt

Khi thay $\nu = c/\lambda$ thì hệ thức Planck được viết như sau:

$$E = hcN_A \cdot \frac{1}{\lambda}$$

Thế $h = 6{,}6242.10^{-27}$ ec.s, $c = 3.10^{10}$cm/s, $N_A = 6{,}023.10^{23}mol^{-1}$, chúng ta sẽ có: $E = 1{,}197.10^8.1/\lambda$. Một mol lượng tử ánh sáng đỏ mang khoảng 160 kJ, còn ánh sáng tím thì mang gần 280 kJ (trên một mol lượng tử).

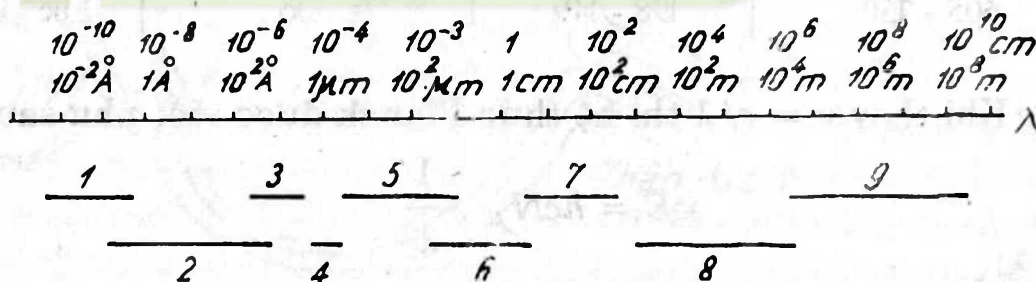


Như vậy sự thay đổi năng lượng ánh sáng dù trong một khoảng bước sóng hẹp mà mắt người có thể thu nhận được cũng đã gấp gần hai lần. Nếu chất có khả năng chỉ hấp thụ những hạt có một năng lượng xác định, thì điều đó làm cho màu của chất cũng chỉ có một và sẽ là màu phụ với màu hấp thụ. Màu hấp thụ dường như "bị loại" khỏi tia trắng chung.

2.3. Hai đầu không thấy được của cầu vồng thấy được

Ánh sáng trắng, hay tia sáng Mặt Trời, bao gồm một tổ hợp các bước sóng của tất cả những màu thấy được. Tuy nhiên đó chỉ là một phần rất nhỏ những bức xạ có khả năng tác động đến chất và làm xuất hiện màu sắc. Thị giác của chúng ta, mặc dầu khá tinh vi, nhưng không có khả năng thu nhận những tia ngắn hơn 400 nm và dài hơn 750 nm. Toàn bộ các dao động điện từ, mà chúng ta đã biết qua giáo trình vật lý, bao gồm từ sóng vô tuyến đến các sóng cực ngắn (tia Rơnghen và tia γ).

Do mắt người có đặc điểm là thu nhận các dao động điện từ trong một khoảng khá hẹp, nên toàn bộ phổ rộng từ sóng vô tuyến đến bức xạ cứng được chia quy ước thành ba vùng. Chúng ta sẽ không đi sâu vào việc phân loại chi tiết, mà đại loại có thể ký hiệu ba vùng này như sau: dài hơn 750 nm là bức xạ hồng ngoại (bao gồm các sóng vô tuyến, bức xạ nhiệt), từ 750 đến 400 nm là phổ trông thấy, ngắn hơn nữa là



Hình 3. *Thang bức xạ điện từ:* 1 - bức xạ γ; 2- tia Rơnghen; 3- bức xạ tử ngoại; 4- miền trông thấy; 5- bức xạ hồng ngoại; 6- bức xạ sóng ngắn; 7- bức xạ sóng cực ngắn; 8- sóng vô tuyến; 9- dòng điện xoay chiều.

bức xạ tử ngoại (hình 3).

Ngày nay con người đã biết cách biến đổi các tia không thấy được để thu được ảnh vật trong các tia không thấy được. Sự chiếu phổi, dạ dày, tay hay chân trong phòng điện quang là một ví dụ phổ biến nhất về việc sử dụng tia Rơnghen vào mục đích này. Người ta có thể chụp ảnh sự bức xạ hồng ngoại của Quả Đất bằng loại phim nhạy với những bước sóng như vậy. Sau đó dựa vào các ảnh này sẽ phán đoán được một số khoáng sản thiên nhiên. Trong một số trường hợp xét dưới đây, người ta định hình được ngay sự bức xạ không thấy được qua sự hiện màu hay sự phát sáng của các chất có các phân tử bị thay đổi trạng thái dưới tác dụng của các tia hồng ngoại và tử ngoại.

Hiện tượng xuất hiện màu dưới tác dụng của các bức xạ không thấy được liên quan với sự huỳnh quang và lân quang. Thuật ngữ "huỳnh quang" biểu thị hiện tượng trong đó chất hấp thụ một số tia đập vào nó và biến chúng thành những tia có những bước sóng khác. Ví dụ như thủy tinh uran hấp thụ các tia chàm và ngay lúc đó bắt đầu phát ra ánh sáng màu lục nhạt. Một số thuốc nhuộm cũng có tính chất như vậy: dung dịch vàng huỳnh quang hay dung dịch đỏ eozin cho ra huỳnh quang lục. Vì chùm tia đập vào, khi đi qua dung dịch bị yếu đi, nên sự huỳnh quang thể hiện rõ hơn ở bề mặt dung dịch (tại chỗ giáp với bình chứa chung dịch) về phía ánh sáng chiếu vào.

Đặc điểm của hiện tượng được mô tả là như sau: nó kéo dài suốt thời gian khi các tia gây huỳnh quang đập lên chất. Nguồn sáng mất đi, thì lập tức sự huỳnh quang chấm dứt. Khi tương tác với bức xạ đập vào, vật thể phát ra những tia có bước sóng dài hơn so với các tia bị hấp thụ. Chẳng hạn, nếu chất hấp thụ các tia tử ngoại, thì nó có huỳnh quang lam hay chàm. Người ta sử dụng điều này trong các đèn huỳnh quang (còn gọi là đèn nhật quang). Hơi thủy ngân trong chúng kích thích các tia tử ngoại chiếu lên chất phát huỳnh quang được phủ lên mặt trong của đèn và làm xuất hiện các tia thấy được thay cho các tia tử ngoại cực ngắn không thấy được. Nếu ta lấy các hợp chất của

nguyên tố rất hiếm samari làm chất phủ, thì xuất hiện sự phát sáng đỏ. Hợp chất canxi vonframat cho ra những tia thuộc miền phổ trông thấy và phụ với lục chàm.

Ngược lại có thể biến ánh sáng trông thấy thành ánh sáng không trông thấy được. Nếu chúng ta chọn những chất hấp thụ các tia đỏ, thì chúng sẽ phát huỳnh quang thành những tia hồng ngoại - nhiệt không thấy được.

Sự lân quang là một hiện tượng có phần khác hơn: Những chất có khả năng phát lân quang sáng lên trong bóng tối sau khi chiếu sáng chúng một lúc. Chúng là những acquy đặc biệt tích năng lượng ánh sáng. Những chất phát lân quang tốt có thể phát sáng trong vài giờ. Các sunfua của những kim loại kiềm và kiềm thổ rất có khả năng này, chúng rất nhạy với ánh sáng trông thấy. Còn chì sunfua thì phát sáng dưới tác dụng của tia Rơnghen và bức xạ phóng xạ. Đồng thời ta có thể chọn màu sáng bằng cách thêm vào một số nguyên tố nặng Các vết đồng tạo ra sự phát sáng lục vàng, các vết bạc tạo ra sự phát sáng chàm, còn các vết mangan thì tạo ra sự phát sáng da cam.

Thực chất của hiện tượng huỳnh quang và lân quang là ánh sáng đập vào tương tác với electron của các phân tử chất và làm cho chúng ở trạng thái kích thích. Các electron phát ra năng lượng của chúng dưới dạng huỳnh quang và lân quang.

2.4. Sự hấp thụ chọn lọc ánh sáng

Khi ánh sáng trắng đập vào một vật rắn nào đấy (ví dụ như lê mặt tinh thể) bị vật tán xạ hoàn toàn, thì mắt ta thấy vật ấy không màu, trắng. Ngược lại, nếu toàn bộ các tia đập lên vật bị nó hấp th hết, thì ta có ấn tượng màu đen. Còn đối với những vật thể hấp th một số những tia đơn đập vào và tán xạ những tia khác thì mắt t thấy có màu.

Như vậy, màu sắc là kết quả của sự hấp thụ chọn lọc những miề xác định trong phổ liên tục của ánh sáng trắng đập vào. Ví dụ, nế vật thể hấp thụ các tia đỏ, thì nó có màu lục; còn nếu vật thể hấp

các tia lục - chàm thì mắt ta thấy nó có màu đỏ. Từ những điều đó suy ra rằng, khi các tia tán xạ lẫn với các tia hấp thụ, khi chúng cùng tác động với nhau, thì phải tạo ra ấn tượng ánh sáng trắng. Do đó các tia tán xạ và hấp thụ bổ sung cho nhau trong ánh sáng trắng, vì vậy chúng được gọi là những tia phụ nhau hay nói gọn là những tia phụ.

Hiện tượng tương tự cũng xảy ra khi tia không màu đi đến một dung dịch. Nếu một phần các tia đó bị dung dịch hấp thụ, thì dung dịch nhận được trong ánh sáng đi qua một màu bổ sung (với giả thiết là khi đó không có các hiện tượng như huỳnh quang).

Khi toàn bộ các hợp phần của tia sáng Mặt Trời đập vào vật thể được hấp thụ với mức độ như nhau, nhưng không hoàn toàn, thì mắt ta thấy vật có màu xám, khi độ hấp thụ càng mạnh thì càng tiến gần tới màu đen.

Có nhiều trường hợp vật thể không hấp thụ một tia nào của vùng trông thấy, nhưng trong khi đó lại có thể hấp thụ ở vùng hồng ngoại hoặc tử ngoại của phổ. Vật thể như vậy tán xạ tất cả các tia trông thấy nên đối với mắt ta nó sẽ không màu, mặc dù khách quan nó cũng là "có màu", vì nó có khả năng hấp thụ chọn lọc.

Ta có thể tạo ra một cảm giác màu nào đó bằng cách tổ hợp khác nhau các miền hấp thụ và miền xuyên suốt của phổ. Vì vậy để đặc trưng đầy đủ sự hấp thụ ánh sáng của thuốc nhuộm không thể chỉ biết màu của nó, mà phải biết các miền hấp thụ trong phổ.

Nếu sự hấp thụ xảy ra trong vùng tử ngoại của phổ, mắt ta sẽ thấy vật thể không màu; nếu sự hấp thụ dịch chuyển từ miền tử ngoại sang miền tím hay chàm, thì vật thể có màu vàng; khi tiếp tục dịch chuyển dải hấp thụ sang miền lục, thì vật thể có màu da cam hay màu đỏ; và khi chuyển hấp thụ sang miền đỏ thì vật thể sẽ có màu chàm hay màu lục.

Từ chỗ màu của vật thể gắn liền với sự hấp thụ có chọn lọc, suy ra hỗn hợp hai thuốc nhuộm không tạo ra màu mà ta có thể có được

khi tổ hợp các tia có màu đã đi qua từng thuốc nhuộm. Ánh sáng mà hỗn hợp các thuốc nhuộm cho đi qua bao gồm những tia không bị các hợp phần của hỗn hợp hấp thụ. Ví dụ như khi tổ hợp các tia vàng và tia chàm thì thu được màu trắng, nhưng khi tổ hợp các thuốc nhuộm vàng và chàm lại tạo ra thuốc nhuộm lục. Sở dĩ như vậy là vì thuốc nhuộm vàng hấp thụ tia chàm và tia tím, còn thuốc nhuộm chàm thì hấp thụ tia đỏ và tia vàng; như vậy, hỗn hợp hấp thụ tất cả các tia, trừ tia lục và chính tia này tác động đến mắt ta.

Trong trường hợp nếu vật thể thay đổi màu từ vàng đến da cam, từ da cam đến đỏ, v.v., nói một cách khác là khi dịch chuyển cực đại hấp thụ về phía các bước sóng dài hơn của phổ, người ta nói rằng màu của vật thể trở nên sâu hơn. Thực tế đây là sự chuyển tới màu tối hơn. Sự thay đổi màu theo hướng ngược lại, ví dụ từ chàm đến đỏ, từ lục đến tím, được ký hiệu là sự cao màu:



Sự chuyển dịch màu về phía sâu màu do những biến đổi cấu trúc trong thuốc nhuộm, do ảnh hưởng của môi trường, v.v. được gọi là sự chuyển dịch sâu màu, còn sự chuyển dịch kéo theo việc làm cao màu được gọi là sự chuyển dịch cao màu. Do đó, khi có hiệu ứng sâu màu thì sự hấp thụ trong phổ (cực đại hay ranh giới hấp thụ) chuyển dịch

về phía các bước sóng dài hơn, còn khi có hiệu ứng cao màu thì chuyển dịch về phía các bước sóng ngắn hơn.

Ngoài độ sâu màu, còn phải tính đến cường độ màu. Những thuốc nhuộm cùng màu, nhưng gồm những phân tử có cấu tạo khác nhau, ngay khi thực hiện những điều kiện nhuộm giống nhau, có thể cho những bề mặt có màu hoàn toàn không như nhau hay những dung dịch có cường độ màu khác nhau. Ví dụ như crom (III) clorua và thuốc nhuộm lục malakhit được lấy với nồng độ như nhau tạo ra những dung dịch có màu giống nhau. Tuy nhiên, thuốc nhuộm hữu cơ có cường độ nhiều lần vượt xa crom (III) clorua. Độ sâu màu và cường độ màu là những khái niệm khác nhau và không phải lúc nào cũng phù hợp nhau. Màu chàm hay lục sâu, không phải lúc nào cũng có cường độ cao. Nhìn rừng xanh hay đồng cỏ xanh, ta có thể phân biệt đến hàng chục sắc thái của màu xanh. Nếu cường độ lớn, ta có thể nghe người ta nói "xanh độc". Tất nhiên, những từ ngữ này không mang nghĩa đen, "xanh độc" có nghĩa là xanh ánh lên rực rỡ. Mặt khác, màu vàng sáng hay màu da cam không phải là những màu sâu, nhưng lại có thể có cường độ rất mạnh. Chẳng hạn như người ta dùng màu da cam để viết các biển báo. Ta thấy các màu ấy như sáng rực lên và đập mạnh vào mắt.

3 ELECTRON TRẢ LỜI VỀ MÀU SẮC

3.1 Ánh sáng vừa là sóng, vừa là hạt

Đầu thế kỷ XX được đánh dấu bằng những phát minh làm thay đổi các quan niệm về bức tranh vật lý của thế giới. Người ta đã không thể giải thích hóa học hiện đại, cũng như không thể hiểu được nó, nếu không xét đến trạng thái các electron trong nguyên tử. Thành tựu của các phương pháp vật lý, mà trước hết là phổ học, cho phép làm được điều này một cách tin cậy. Các quan niệm lý thuyết về cấu tạo nguyên tử cho phép dựa vào các nguyên lý đã được kiểm tra đầy đủ cho những giả thiết phù hợp với thực nghiệm. Điều quan trọng đối với chúng ta là xác định trạng thái của electron thay đổi như thế nào khi chúng tương tác với chùm ánh sáng.

Cơ sở của các quan điểm hiện đại là quan niệm lượng tử do M. Planck phát biểu năm 1900 dựa trên những quan sát về sự hấp thụ ánh sáng bởi chất. Trong thuyết cổ điển, ánh sáng được xem là chuyển động sóng và chính những tính chất ấy của nó đã giải thích sự giao thoa và nhiễu xạ[1]. Còn khi ánh sáng bị hấp thụ bởi "vật đen tuyệt đối" thì thấy rằng trạng thái các nguyên tử của chất thay đổi một cách gián đoạn, nhảy vọt, dường như năng lượng ánh sáng đi đến chất được chiếu sáng theo những phần nhỏ riêng biệt. M. Planck đã đề nghị gọi những phần năng lượng rất nhỏ bé này là những lượng tử. Trong các thực nghiệm bình thường, khi dùng ánh sáng trông thấy đập lên một lượng lớn (vĩ mô) nguyên tử, ta không thể ghi nhận và

(1) Giao thoa là hiện tượng chồng lên nhau của các sóng; nhiễu xạ là hiện tượng các sóng đi bao quanh vật chướng ngại.

tách ra các lượng tử ánh sáng (quang tử) được. Tuy nhiên, nếu đối tượng bức xạ là một nguyên tử thì sự phát ra hay hấp thụ năng lượng bởi nguyên tử đó dưới dạng một số ít lượng tử lại trông rất rõ.

Chúng ta hãy tưởng tượng một cách đơn giản rằng chất có thể được truyền đi với một lượng không ít hơn một nguyên tử. Ánh sáng có khả năng truyền đi với một lượng không ít hơn một lượng tử và lượng tử ấy, nói một cách có hình ảnh, chính là "nguyên tử" của ánh sáng. Năng lượng E của "nguyên tử" ánh sáng phụ thuộc vào tần số và được xác định theo công thức:

$$E = h\nu$$

mà $$\nu = c/\lambda$$

nên $$E = h\,(c/\lambda).$$

Ở đây E là lượng tử năng lượng tính bằng ec/mol; hằng số $h = 6{,}6.10^{-27}$ ec.s, tần số ν là số sóng trong một giây, vận tốc ánh sáng trong chân không $c = 3.10^{10}$ cm/s, bước sóng λ có thứ nguyên bằng centimet. Ta có thể tính được mol lượng tử của một bức xạ bất kỳ. Người ta quen tính lượng chất trên mol, mặc dù chưa ai nhìn thấy nguyên tử và phân tử cả. Tuy nhiên, chúng ta tin rằng khi tiến hành phản ứng cháy:



$$C + O_2 = CO_2 + Q,$$

chúng ta đã hóa hợp một nguyên tử cacbon với một phân tử oxi. Nhiệt tỏa ra do quá trình dễ dàng tính được trên 1 mol CO_2.

Lượng tử, như chúng ta đã thỏa thuận, có thể xem là "nguyên tử" của bức xạ ánh xạ. Năng lượng của chúng có thể được xác định như là nhiệt chứa trong nguyên tử cacbon và phân tử oxi.

Ví dụ như cách tính[(1)] số lượng tử đã dùng để đun nóng (đến sôi) 1 mol nước (từ 0 đến 100°C) dưới tác dụng của bếp hồng ngoại với $\lambda = 10\ \mu m$ ($\nu = 3.10^{13}$s).

1. Lượng nhiệt:

(1) Ví dụ lấy trong quyển: Pimentel G., Spratli R. Cơ học lượng tử giải thích liên kết hóa học như thế nào. M., 1973.

$$Q = m.c_p.\Delta T = 4,2.18.1.100 = 7524J$$

$$7524J = 7,6.10^{10}ec$$

2. Năng lượng của lượng tử:

$$E = h\nu = 6,6.10^{-27}.3.10^{13}$$

3. Số lượng tử (q) đã dùng để đốt nóng:

$$q = \frac{Q}{\text{số ec trong một lượng tử}}$$

$$q = \frac{7,6.10^{10}}{6,6.10^{-27}.3.10^{13}} = 3,8.10^{23}$$

4. Số mol lượng tử (N_A = số Avogadro):

$$\text{số mol} = \frac{q}{N_A} = \frac{3,8.10^{23}}{6,02.10^{23}} = 0,63 \text{ (mol)}$$

Năm 1905, một giáo viên toán học và vật lý người Đức hai mươi sáu tuổi Albert Einstein đã đi đến một kết luận kỳ lạ làm rung chuyển các cơ sở của khoa học đương thời: khối lượng và năng lượng là những biểu hiện khác nhau của cùng một bản chất. Sự biến đổi năng lượng luôn luôn tỉ lệ với sự biến đổi khối lượng và ngược lại. Hệ số tỉ lệ giữa chúng với nhau là bình phương vận tốc ánh sáng trong chân không:

$$\Delta E = c^2.\Delta m$$

Hai định luật lớn của khoa học tự nhiên được thống nhất trong dạng này: định luật bảo toàn năng lượng của vật lý học và định luật bảo toàn khối lượng phát minh từ năm 1748 mà các nhà hóa học đều biết. Những hệ thức mà M. Planck và A. Einstein đã có được, xác nhận mối liên hệ giữa ánh sáng và khối lượng. Chẳng hạn đối chiếu $E = h\nu$ và $E = mc^2$, ta có thể xác định được khối lượng tương đương với các lượng tử đã tiêu phí trong ví dụ đã nêu ở trên:

$$mc^2 = h\nu$$

$$m = \frac{6,6.10^{-27}.3.10^{13}}{(3.10^{10})^2} = 2,2.10^{-34}(g)$$

Theo thuyết điện từ cổ điển, ánh sáng là chuyển động sóng có năng lượng thay đổi tỉ lệ với cường độ bức xạ và không phụ thuộc vào tần số của nó. Nghiên cứu hiệu ứng quang điện, A. Einstein đã đi đến kết luận rằng: về một số tính chất thì ánh sáng giống với một dòng hạt hơn và ông đã gọi hạt đó là các photon. Chúng ta dễ dàng đoán ra rằng các lượng tử của Planck và các photon của Einstein là hai tên gọi khác nhau của cùng một cái, đó là các phần bé nhất của năng lượng bức xạ. Năng lượng E của mỗi một photon phụ thuộc vào tần số bức xạ và không phụ thuộc vào cường độ, bởi vì trong các phương trình đã viết ở trên có chứa tần số và không chứa cường độ của ánh sáng đập vào (như đã tưởng theo thuyết điện từ cổ điển).

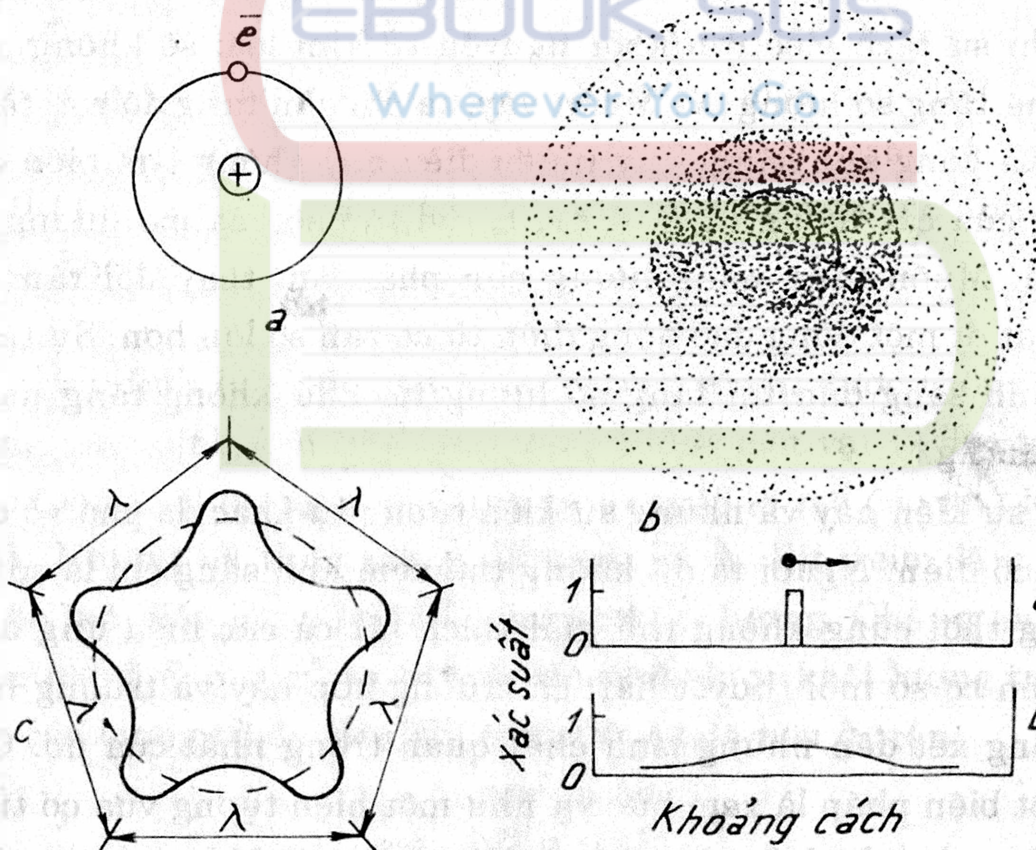
Thí nghiệm "sự bứt" các electron khỏi về mặt kim loại xesi dưới tác dụng của ánh sáng đã xác nhận rằng hiệu ứng quang điện sẽ không xảy ra khi tần số của ánh sáng đập vào vượt quá giá trị "tới hạn" nào đó. Nếu năng lượng của các lượng tử đập vào bé hơn mức cần thiết thì sự tách electron khỏi nguyên tử kim loại sẽ không xảy ra. Ta có thể tăng số lượng tử. Muốn vậy, ta chỉ cần tăng độ rọi, tăng cường độ của dòng ánh sáng. Tuy nhiên điều này không làm biến đổi năng lượng của các lượng tử $E = h\nu$, bởi vì tần số của mỗi lượng tử vẫn như cũ. Muốn tăng năng lượng cần phải làm thay đổi tần số, nghĩa là phát đi một dòng dao động điện từ có tần số lớn hơn. Sự tăng cường độ ánh sáng dẫn tới tăng số lượng tử, chứ không tăng năng lượng của chúng.

Những sự kiện này và những sự kiện tương tự khác đã phá vỡ các quan niệm cổ điển. Người ta đã không thể xem ánh sáng chỉ là sóng, nhưng đồng thời cũng không thể giải thích tất cả các hiệu ứng ánh sáng chỉ trên cơ sở mỗi thuyết hạt: cả trường hợp này và trường hợp nọ đều không xét đến những tính chất quan trọng nhất của nó. Chỉ còn mỗi một biện pháp là xem bức xạ như một hiện tượng vừa có tính chất hạt, vừa có tính chất sóng; và thế là trong vật lý học đã xác lập khái niệm nhị nguyên luận hạt-sóng của bức xạ. Ánh sáng (trông

thấy hay tử ngoại) lan truyền như một chuyển động sóng, nhưng các nguyên tử chất hấp thụ nó lại xảy ra như tương tác của các hạt. Tuy nhiên, một khi năng lượng được nguyên tử hấp thụ từng phần, thì năng lượng của chính các nguyên tử cũng thay đổi không phải liên tục, mà cũng thành từng phần, nghĩa là một cách nhảy vọt, và trạng thái năng lượng của chúng gồm một dãy các giá trị gián đoạn, hay như người ta nói, bị lượng tử hóa.

3.2. Mẫu nguyên tử hạt nhân

Năm 1911, Ernest Rutherford đã vận dụng khả năng xuyên suốt của một dạng bức xạ phóng xạ, tia α, tìm ra cấu trúc bên trong của nguyên tử (hình 4). Chúng ta sẽ không xét những chi tiết lịch sử đã biết rõ, mà chỉ nêu lên những nét chính. E. Rutherford đã tìm thấy nguyên tử bao gồm hạt nhân tích điện dương có thể tích nhỏ ($r_{\text{hạt nhân}} = 10^{-12} - 10^{-13}$ cm) nhưng nặng, chiếm toàn bộ khối lượng của nguyên



Hình 4. *Nguyên tử và electron theo quan niệm thuyết hành tinh (a) và thuyết lượng tử (b); c- "sóng chủ" (theo Louis de Broglie).*

tử và những electron chuyển động trong trường dương của hạt nhân này.

Tuy nhiên các electron chuyển động như thế nào trong nguyên tử thì E. Rutherford đã không giải thích được. Để minh họa cho cấu trúc nguyên tử mà ông tìm ra, Rutherford đã so sánh nó với cấu trúc của hệ Mặt Trời. Và chính do đó mà có tên gọi "mẫu hành tinh", trong đó hạt nhân là Mặt Trời, còn các electron là những hành tinh. Mặc dầu như vậy, nhưng mẫu đó vẫn không giải thích được trạng thái của các electron. Một là người ta không hiểu vì sao electron không rơi vào hạt nhân, mặc dù theo các định luật cơ học cổ điển, cuối cùng nó phải tiêu phí hết năng lượng và sát nhập vào hạt nhân. Hai là (đối với chúng ta điều này là đáng chú ý nhất) nếu như electron phát sáng khi tiến gần đến hạt nhân thì nó phải tạo ra cho phổ nguyên tử một sự liên tục, nghĩa là chuyển tuần tự từ bước sóng này sang bước sóng khác. Nhưng thực tế thì các phổ nguyên tử lại gồm những vạch gián đoạn riêng biệt.

Tuy nhiên E. Rutherford đã làm một việc chính yếu nhất và quan trọng về nguyên tắc. Nguyên tử hành tinh của ông sau gần 20 năm tồn tại đã xúc tiến nhiều cho việc xác lập bức tranh lượng tử, gián đoạn và mới của thế giới, trong đó vai trò chính yếu là những lượng tử Planck và hệ thức Einstein mà ta đã nhắc đến ở đầu mục này. Đến năm 1930 người ta thấy rằng dựa trên các thành tựu toán học các nhà vật lý đã có cách mô tả tính chất của nguyên tử cho phép xác định khá chính xác trạng thái của electron và tiên đoán những đặc trưng riêng của nguyên tử. Cách mô tả nguyên tử theo cơ học lượng tử đã ra đời và ngày nay được xem là thông dụng (hình 4). Cơ sở của nó từ bỏ hoàn toàn các định luật của cơ học cổ điển trong cách mô tả cấu trúc bên trong của nguyên tử. Chúng ta phải thông hiểu vấn đề này, bởi vì màu của chất phụ thuộc vào chỗ electron tương tác như thế nào với các lượng tử ánh sáng.

Người đầu tiên thấu hiểu tính tất yếu của sự khước từ này là

Niels Bohr. Ông đã đề ra những tiên đề nổi tiếng và thực sự đã cứu sống mẫu nguyên tử hành tinh. Ông giả thiết sự tồn tại các quỹ đạo dừng trong nguyên tử và khi ở trên các quỹ đạo đó thì electron không hấp thụ và không phát năng lượng. Phần năng lượng không phân chia được, lượng tử, chỉ có thể tách ra khi electron chuyển từ trạng thái dừng này sang trạng thái dừng khác. Cho đến nay các trạng thái năng lượng của electron trong cách mô tả nguyên tử theo cơ học lượng tử, như Bohr đã gọi, là các trạng thái "dừng", còn các số đặc trưng cho trạng thái này được gọi là các số lượng tử (cũng gọi theo Bohr).

Năm 1913, Niels Bohr đã vận dụng các quan niệm của thuyết lượng tử mới đầu để giải thích các phổ vạch của nguyên tử hiđro và sau đó các tiên đề do ông phát biểu đã được dùng để giải thích trạng thái electron ở các nguyên tử của những nguyên tố khác. Ông giả thiết rằng năng lượng electron trong nguyên tử có thể biến đổi không phải một cách vô cùng bé, mà chỉ với những lượng có hạn. Điều cơ bản trong các tiên đề của ông là giả thiết cho rằng electron có thể chuyển động trong trường dương của hạt nhân nguyên tử chỉ theo những quỹ đạo hoàn toàn xác định, những quỹ đạo dừng, mà không biến đổi năng lượng. Còn sự chuyển từ quỹ đạo này (với năng lượng E_1) sang quỹ đạo khác (với năng lượng E_2) đòi hỏi hoặc là electron hấp thụ lượng tử năng lượng nếu năng lượng ở quỹ đạo thứ hai lớn hơn, hoặc là electron giải phóng năng lượng dư dưới dạng lượng tử ánh sáng, nếu E_2 bé hơn E_1. Trong trường hợp tổng quát, sự biến đổi năng lượng liên hệ với tần số bức xạ bằng hệ thức sau:

$$E_2 - E_1 = h\nu \text{ (ec/phân tử).}$$

Khi electron ở trên các quỹ đạo dừng, không xảy ra sự phát và hấp thụ năng lượng. Thật ra thì khó mà giải thích cái gì giữ electron ở trên những quỹ đạo này và nói chung vì sao chúng lại phải ở đúng trên những quỹ đạo dừng. Tuy nhiên vấn đề này Bohr đã không đặt ra. Điều quan trọng đối với ông là giải thích nguồn gốc của các phổ vạch, và ông đã làm được việc này. Theo Bohr, ứng với mỗi biến đổi

năng lượng của các electron và những di chuyển của chúng từ trạng thái năng lượng này sang trạng thái năng lượng khác có một bước sóng (hay tần số) xác định. Do đó, mỗi bước chuyển electron sẽ được phản ánh trên phổ dưới dạng một vạch. Như vậy, các quỹ đạo dừng, giống như các dãy ghế trong rạp xiếc, vây quanh hạt nhân nguyên tử thành những vòng tròn đồng tâm; để chuyển từ dãy này sang dãy khác, đòi hỏi phải tạo ra bước nhảy vọt sau khi hấp thụ hoặc tỏa ra một lượng tử năng lượng. Mức năng lượng trong các "dãy" được xác định bằng số n ("số thứ tự" của dãy) mà do đặc tính biến đổi của năng lượng đã được gọi là số lượng tử.

Nghiêm khắc mà nói thì thuyết Rutherford-Bohr chỉ đúng đối với nguyên tử hiđro, trong đó N. Bohr đã giả thiết sự có mặt những quỹ đạo tròn. Các bán kính của những trạng thái dừng này khác nhau một hay một vài đại lượng $h/2\pi$. Chúng thỏa mãn hệ thức:

$$m_e vr = n(h/2\pi),$$

trong đó m_e và v là khối lượng và tốc độ của electron, r là bán kính quỹ đạo; h là hằng số Planck; n là số lượng tử (bằng 1, 2, 3, v.v.); $m_e vr$ là momen quỹ đạo. Bohr đã tính được, trên lý thuyết, phổ của hiđro (điều mà trước ông không ai làm được) và đã tiên đoán sự tồn tại một số vạch trong phổ mà về sau đã tìm thấy.

Tiếp theo sau thành tựu đương nhiên là to lớn này, một nỗi thất vọng cay đắng đã đến với các nhà bác học. Khi tính các phổ của những nguyên tử khác (ngay của nguyên tử đơn giản như nguyên tử heli) đã không thấy có sự phù hợp, dù chỉ là về mặt định tính. Năm 1915, A. Sommerfeld đã hoàn thiện thuyết Bohr. Ông đã giả thiết rằng các electron trong nguyên tử có thể chuyển động chẳng những theo các quỹ đạo tròn, mà còn theo các quỹ đạo elip, năng lượng của electron khi chuyển từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác cũng thay đổi một cách nhảy vọt, nghĩa là các trạng thái electron này cũng bị lượng tử hóa.

Trục lớn của các quỹ đạo có dạng elipxoit bằng đường kính của quỹ đạo tròn có cùng một năng lượng dự trữ. Tương quan giữa các

trục của elip thay đổi theo số nguyên từ 1 đến (n - 1) người ta đã đưa ra số lượng tử quỹ đạo l. Những obitan kéo dài có thể định hướng một cách khác nhau trong không gian (khi đặt từ trường lên nguyên tử). Để đặc trưng hình chiếu trên phương của trường (trục lực), người ta đưa ra số lượng tử từ m_l. Giá trị của nó thay đổi từ - l qua 0 đến + l.

Như vậy thuyết mẫu nguyên tử hành tinh đã đòi hỏi không phải một, mà là ba số nguyên đặc trưng để chỉ và tính các phổ của nguyên tử: n là số lượng tử chính, l là số lượng tử phụ, m_l là số lượng tử từ. Bây giờ thuyết đã giải thích đúng các phổ của những nguyên tử có nhiều electron. Tuy nhiên thực nghiệm, người phê phán nghiêm khắc nhất đối với tất cả các thuyết, cho thấy rằng giải thích đó chỉ mới có tính chất định tính, chỉ mới hiểu được sự phân loại các vạch trong phổ và có thể liên hệ mỗi vạch phổ với một bước chuyển xác định của electron. Còn việc tính toán các năng lượng của những electron, cũng như cường độ của các vạch trong phổ đều không thể làm được theo thuyết đó. Ngay trong trường hợp heli cũng không có sự phù hợp về mặt định lượng.

Ngoài ra thuyết dựa trên mẫu nguyên tử hành tinh đã không giải thích được vì sao electron khi "chuyển động" không phát ra năng lượng như điện động học đòi hỏi; thuyết hoàn toàn không nói gì về bản chất của liên kết hóa học và cho những kết quả không đúng về năng lượng liên kết và các khoảng cách giữa các hạt nhân nguyên tử trong phân tử.

3.3. Tính chất hạt - sóng của các hạt

Quan niệm hành tinh về nguyên tử đã tồn tại không bao lâu. Khi mẫu nguyên tử do E. Rutherford đưa ra và được N. Bohr và A. Sommerfeld hoàn thiện vừa được mọi người công nhận, thì đã xuất hiện những dữ kiện chứng tỏ những tính chất mới dị thường của electron. Năm 1922, A. Compton đã tìm ra hiệu ứng mà về sau đã được gọi theo tên của ông. Ông cho thấy rằng các tia Rơnghen khi va chạm với các electron thì thay đổi xung lượng (chuyển động) một cách

giống như hai hạt đã va chạm nhau tương tự như các viên bi-a. Điều này được xem là kỳ lạ, bởi vì tham gia vào va chạm một bên là các lượng tử của bức xạ Rơnghen - có thể coi là các sóng-hạt, nhưng một bên là electron mà đến lúc này được thừa nhận là chỉ có các tính chất hạt. Từ tương tác "ngang bằng" của các hạt đã nêu này rút ra kết luận cho rằng các electron không chỉ có các tính chất *hạt*, mà phải có cả tính chất *sóng*. Một năm sau, Louis de Broglie đã phát biểu kết luận như vậy.

Về tính liên tục gián đoạn của các trạng thái năng lượng electron trong nguyên tử, năm 1923 Louis de Broglie đã đi đến kết luận rằng chuyển động của các vi hạt như electron cần phải ứng với sóng. Chính nó quyết định các quỹ đạo mà electron có thể chuyển động trên ấy. Đó phải là những quỹ đạo mà trên đó chỉ "xếp" được một số nguyên sóng (hình 4c). De Broglie còn gọi nó là "sóng chủ". Từ chỗ đối chiếu hai phương trình:

$$E = h\nu \quad \text{và} \quad E = mc^2,$$

hệ thức $\lambda = c/\nu$ và biểu thức đối với xung lượng $p = mc$, ông đã làm sáng tỏ mối liên hệ giữa bước sóng của "sóng hạt" ấy với khối lượng m của hạt và tốc độ chuyển động v của nó:

$$\lambda = h/mv$$

Giả thiết thuần túy trừu tượng này của de Broglie về tính chất sóng của electron trong những năm 1927 - 1928 đã được xác nhận bằng thực nghiệm. Mới đầu là những người Mỹ I. Davission và G. Germer và liền sau đó là những người Anh U. Thomson và A. Rid, đã tìm thấy rằng chùm electron, tương tự như các sóng ánh sáng, có thể cho hiệu ứng nhiễu xạ và hiệu ứng giao thoa. Những bước sóng quan sát được trong những thí nghiệm này hoàn toàn phù hợp với những bước sóng đã tính được theo công thức de Broglie $\lambda = h/mv$. Như vậy do sự thống nhất các quan điểm của Einstein và de Broglie, người ta đã thấy rõ ràng chẳng những sóng ánh sáng có khả năng hoạt động như một dòng vi hạt, mà các dòng vi hạt như electron cũng có các

tính chất sóng. Từ đấy trong khoa học đã xác lập nhị nguyên luận hạt - sóng chẳng những của bức xạ, mà của các hạt nữa.

Electron như một hạt có tốc độ, cần phải tương ứng với một xung lượng cụ thể tại mỗi điểm của quỹ đạo. Đồng thời electron như là sóng, tất nhiên phải có một bước sóng đặc trưng và do đó vị trí của electron trên suốt bước sóng này là bất định. Có thể tính được đại lượng của sóng này đối với electron (khối lượng $m_e = 9{,}1.10^{-28}$g) chuyển động dưới điện áp 26V chẳng hạn ($v = 0{,}01.c = 3.10^8$ cm/s).

$$\lambda = \frac{h}{pm}, \quad pm = m_e.v,$$

$$\lambda = \frac{6{,}6.10^{-27} \text{ ec.s}}{9{,}1.10^{-28}\text{g}.3.10^{8}\text{cm/s}} = 0{,}24 \text{ Nm}$$

Quá trình sóng là quá trình xác suất. Sóng không cố định vị trí của electron tại một điểm nào đấy của không gian, mà đặc trưng sự xuất hiện của nó với một độ xác suất nào đấy phụ thuộc vào các thông số của sóng. Chúng ta hãy làm rõ nguyên lý quan trọng này một cách chi tiết hơn. Giả sử chúng ta cố định chặt vị trí chính xác của electron. Để quan sát nó, ta cần phải dùng nguồn bức xạ, cũng như để xác định vị trí của vật trong phòng tối cần phải có tia đèn pin, để xác định vị trí của máy bay cần phải dùng tia rađa vậy. Nhưng trong các tình huống được so sánh có một sự khác biệt về nguyên tắc: cả tia sáng chiếu vào vật trong phòng, cũng như tia rađa chiếu lên máy bay đều không có tác động rõ rệt; còn sự hấp thụ lượng tử ánh sáng bởi electron thì làm thay đổi tốc độ của nó và do đó làm thay đổi trạng thái năng lượng của nó (kiểu như tia đèn pin làm di chuyển vật trong phòng vậy). Tia bị phản xạ từ electron sẽ quay trở lại phía người quan sát và thông báo về vị trí, chứ không phải về tốc độ của electron (hay về năng lượng).

Nảy sinh một hiện trạng thoạt nhìn có vẻ kỳ lạ. Nếu ta nhằm xác định năng lượng của electron bằng cách đo tần số các dao động của nó và tính tốc độ theo những công thức đã biết:

$$\lambda = c/\nu, \qquad \lambda = \frac{h}{mv}$$

từ đó: $c/\nu = h/mv, \qquad v = h\nu/mc,$

thì trong trường hợp ấy ta sẽ không xác định được vị trí của electron một cách chính xác hơn so với bước sóng. Còn nếu xác định vị trí chính xác của electron bằng các lượng tử có tần số siêu cao (có bước sóng vô cùng bé) thì những lượng tử ấy sẽ làm thay đổi xung lượng của electron và sẽ không thể nói được gì về tốc độ của nó, nghĩa là trạng thái năng lượng của electron sẽ hoàn toàn không xác định được. Điều có vẻ khác thường này có thể minh họa một cách rõ rệt nhất bằng ví dụ về con lắc. Nếu cố định các vị trí của con lắc thì ta sẽ không thể nói gì về biên độ và chu kỳ chuyển động của nó được. Muốn xác định đặc trưng chuyển động của con lắc thì điều cần thiết là nó phải dao động. Thế nhưng trong trường hợp này vị trí của nó trở nên hoàn toàn bất định trên toàn bộ biên độ dao động của nó.

Người đầu tiên hiểu rằng có thể thí nghiệm để xác định chính xác đồng thời tọa độ của electron và xung lượng của nó là nhà vật lý Đức W.Heisenberg. Ông cho thấy rằng luôn luôn có một độ bất định nào đấy của vị trí Δx và xung lượng Δp, hay cũng như của tốc độ v được liên hệ với xung lượng của electron bằng hệ thức $p = mv$. Tích các bất định này không thể bé hơn đại lượng không đổi h nào đấy:

$$\Delta x.\Delta p \geq h,$$

hay thế $\Delta p = m\Delta v$, ta có: $\Delta x.\Delta v \geq h/m.$

Từ đó suy ra rằng, nếu khối lượng m của hạt lớn, thì độ bất định bé. Còn nếu m rất bé, như đối với hạt thuộc quy mô nguyên tử, thì độ bất định tăng lên. W. Heisenberg đã cho rằng trong nguyên tử ta không thể xét các hạt với độ chính xác toán học được, mà trái lại ta phải xét một miền bất định mà hạt có thể nằm trong ấy, nhưng với xác suất khác nhau trong tất cả các điểm có thể. Tính chất của miền này là như thế này. Vị trí của electron trong nó được xác định càng chính xác thì năng lượng của nó với độ tin cậy càng bé, và ngược lại.

Ở đây các nhà nghiên cứu hóa học đứng trước một tình trạng khó xử: điều gì quan trọng hơn đối với việc mô tả trạng thái của electron trong nguyên tử, tọa độ hay năng lượng của nó. Bởi vì tương tác hóa học của các hạt tham gia vào phản ứng gắn liền với sự thay đổi năng lượng, cho nên đối với hóa học cần phải xem trọng giá trị chính xác của năng lượng và sự thay đổi của nó khi electron chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác (hay từ nguyên tử này sang nguyên tử khác). Chúng ta dường như "hi sinh" độ chính xác của tọa độ electron (và như vậy vị trí của electron trong nguyên tử là hoàn toàn bất định), thế nhưng chúng ta có thể nhận được khá chính xác giá trị năng lượng của nó.

Như vậy cơ học cổ điển với cách xét quỹ đạo chuyển động của điểm trong không gian của nó không thể cho một bức tranh đúng về trạng thái của electron trong nguyên tử. Sự biểu hiện tính chất sóng của electron chứng tỏ rằng có thể giải thích trạng thái của chúng trên cơ sở các phương trình mô tả chuyển động sóng (ví dụ như dao động của dây đàn hay các dao động điện từ).

Ý nghĩa của sự chuyển động này được minh họa trên hình 4. Nếu xác định vị trí của electron theo các định luật cơ học cổ điển và cơ học lượng tử thì sự khác nhau trong cách mô tả ấy sẽ rất cơ bản. Theo quan niệm cổ điển, xác suất tìm thấy electron đối với mỗi điểm bất kỳ sẽ hoặc là một, hoặc là không. Trong tất cả các điểm, trừ một điểm, xác suất sẽ bằng không. Đồ thị bên trên trong hình vẽ ứng đúng với trường hợp cố định chính xác vị trí của electron trong cơ học cổ điển.

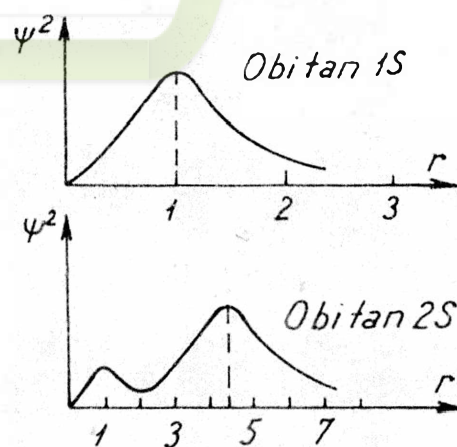
Như đã nói, mô tả chuyển động của sóng có nghĩa là tìm xác suất xuất hiện của nó. Theo cơ học sóng, xác suất có thể có cả những giá trị trung gian giữa 0 và 1. Vị trí có xác suất lớn nhất của electron trùng với vị trí mà cơ học cổ điển xác định cho electron, nhưng electron còn có thể nằm ở những vị trí khác. Giả thiết rằng nếu vị trí của electron đo được không phải một lần mà là nhiều lần thì các điểm tìm được phân bố tương ứng với đường cong phân bố xác suất. Khi

chuyển sang chuyển động sóng, ta cần phải xét cả các đặc trưng bất biến của chuyển động này: biên độ, pha chuyển động và các dấu của chúng, các đầu mối (nơi sẽ không có các dao động), v.v. Khi đó ta cần nhớ rằng các sóng electron được xem là những sóng đứng, có thể thu được nếu như ta gây chuyển động giống như sóng đối với một sợi dây có một đầu được buộc vào tường. Chuyển động như vậy về nguyên tắc là tuân theo phương trình đường hình sin. Còn phương trình tương ứng với đặc tính sóng electron thì lại đòi hỏi phải tìm bằng cơ học sóng.

Vị trí của electron có thể đặc trưng bằng biểu đồ xác suất (hình 4), nếu như cố định ("chụp ảnh") được electron qua những khoảng thời gian ngắn, toàn cảnh giống như những lỗ thủng trên bia bắn; chỗ nào lỗ thủng to thì chỗ ấy xác suất lưu lại của electron lớn. Các bạn hãy đối chiếu xem bức tranh này khác biết dường nào với quan niệm của mô hình hành tinh.

Mặc dù có được những bức tranh này, chúng ta vẫn cứ xem electron là một điểm. Đúng ra nói chung thì phải từ bỏ cách biểu diễn như vậy và xem nó như một lượng nào đó điện tích âm và có khối lượng được phân bố ("được bôi") một cách tương ứng xung quanh hạt nhân, đồng thời tùy thuộc vào năng lượng của electron, sự phân bố này sẽ mỗi lần một khác.

Trong trường hợp ấy, electron hiện ra trước mắt chúng ta dưới dạng "đám mây" có hình dạng phụ thuộc vào năng lượng của electron. Sự phụ thuộc giữa cách phân bố mật độ đám mây electron và khoảng cách *r* đến hạt nhân thường được biểu diễn bằng đường cong phân bố xác suất theo bán kính (hình 5).



Hình 5. *Sự phân bố xác suất theo bán kính của đám mây electron.*

Hình vẽ cho thấy rằng tại lớp vỏ

có bán kính r nào đấy tập trung phần lớn khối lượng và điện tích electron.

Khi xác định trạng thái năng lượng của electron, người ta có ý hi sinh độ chính xác về tọa độ của nó và chỉ nói đến một miền nào đấy của không gian nguyên tử mà tại đó electron có thể ở với một xác suất nhất định. Miền không gian nguyên tử ấy về sau được gọi là "obitan nguyên tử của electron".

Nếu chuyển qua xét chuyển động của electron trong hệ ba tọa độ: x, y, z, thì các phép giải phương trình sóng sẽ giống các phép giải đối với một tọa độ, nhưng sẽ phải đưa vào không phải một, mà ba số lượng tử cùng một lúc. Mỗi số trong chúng sẽ có một giá trị nguyên. Tất cả những số này đã có những tên gọi đặc biệt và có cách giải thích trực quan tương ứng. Tuy nhiên ta phải luôn nhớ rằng tất cả chúng đã sinh ra (đã được đưa ra) như những hằng số cần cho việc giải phương trình sóng lượng tử nhằm xác định năng lượng của electron "được bôi" xung quanh hạt nhân tại một miền không gian nguyên tử nào đấy vì tọa độ bất định.

3.4 Các số lượng tử

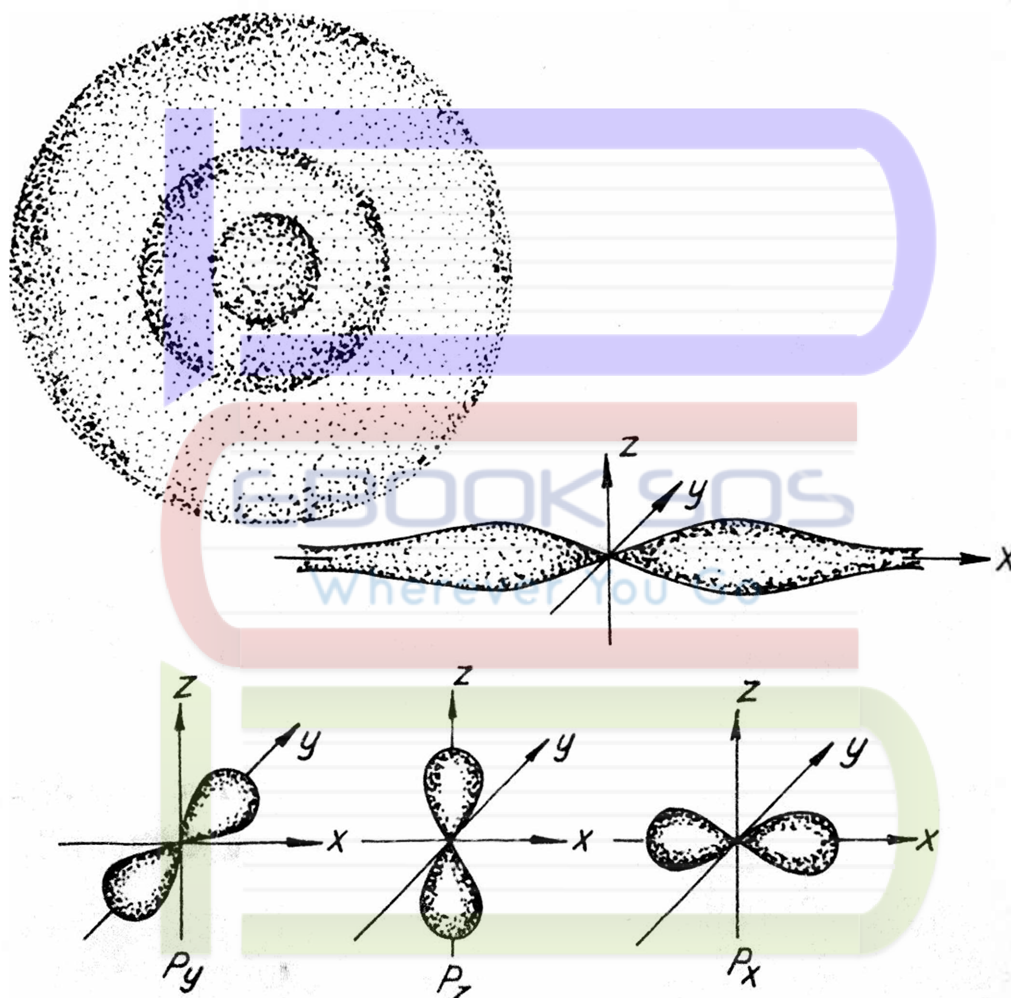
Số lượng tử chính (n) có giá trị từ 0 đến 7. Điều này tương ứng với số thứ tự của các chu kỳ trong bảng D.I. Mendeleev, còn cách giải thích trực quan của nó thì đó là những lớp hay lớp vỏ năng lượng mà các electron phân bố trên đó. Trong mỗi chu kỳ mới đều bắt đầu sự lấp đầy electron vào lớp vỏ năng lượng có số thứ tự phù hợp với chu kỳ.

Số lượng tử phụ (l) có giá trị từ 0 đến (n - 1). Để trực quan, người ta cho nó chịu trách nhiệm đối với hình dạng không gian của các obitan nguyên tử. Các nghiệm của phương trình sóng với những giá trị khác nhau của số lượng tử l được ký hiệu theo như quy ước trong phổ học nguyên tử.

Các giá trị l:	0	1	2	3	4	5	6
Obitan:	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*	*i*

Bốn ký hiệu đầu được hình thành có tính chất lịch sử, theo tên gọi của dạng phổ, còn sau *f* thì được lấy theo thứ tự bảng chữ cái.

Số lượng tử từ (m_l) có thể lấy các giá trị từ $-l$ qua 0 đến $+l$. Nó được xem như hình chiếu của obitan electron lên phương của trường điện từ của nguyên tử (hình 6). Nếu obitan electron định hướng thẳng góc với trường điện từ, thì hình chiếu của nó bằng không.



Hình 6. *Dạng của các đám mây electron s và p, và sự định hướng của các obitan p.*

Khi ba số lượng tử này được xác định, thì hàm số sóng sẽ mô tả một electron cụ thể có dự trữ năng lượng xác định, và trong trường hợp ấy nó thường được gọi là obitan nguyên tử. Tuy nhiên ngoài ba số lượng tử này, còn có một số nữa được suy ra không phải bằng cách giải phương trình sóng. Nó đã được W. Uhlenbeck và R. Goudsmit đề ra năm 1925. Trên cơ sở nghiên cứu nhiều phổ nguyên tử, các ông đã

đi đến kết luận rằng một số đặc điểm của phổ chỉ có thể giải thích được trong trường hợp, nếu như có thêm một đặc trưng phụ nữa đối với electron. Các ông đã giả thiết rằng electron quay xung quanh trục giống như con quay và xuất phát từ tiếng Anh spinning là quay, người ta dùng thuật ngữ "spin electron". Hình như đây là điều dành cho tính chất hạt của electron.

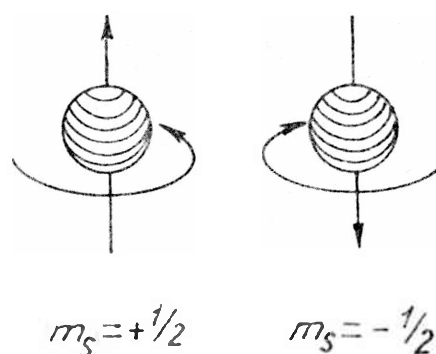
Mẫu con quay cho phép tìm ra từ trường do momen góc của spin tạo ra. Độ lớn của momen này cũng được đo bằng các đơn vị $h/2\pi$ và được xác định bằng biểu thức $\sqrt{s(s+1)}$. Thật ra kết quả tính toán đã hai lần lớn hơn đại lượng quan sát được trong thí nghiệm. Nguyên nhân, như người ta giả định, là ở tính chất phân bố khối lượng và điện tích không đồng nhất với nhau của electron, mà điều này thì không được tính đến nếu dựa vào thuyết hạt cổ điển. Để cho các tính toán phù hợp với thí nghiệm, cần phải chia các kết quả tính toán cho hai. Từ đó xuất hiện giá trị 1/2 mà thực chất là hệ số sai lệch giữa thí nghiệm và tính toán giản đơn đối với tỉ số giữa momen và trường. Tuy nhiên, các chi tiết đều không quan trọng đối với hóa học. Điều quan trọng đối với chúng ta là các phép đo từ(1) cho phép tìm ra sự phụ thuộc giữa các phổ và các đặc trưng của electron.

Đặc điểm của số lượng tử thứ tự s này là nó chỉ có khả năng nhận hai giá trị là + 1/2 và - 1/2. Còn nếu cho rằng spin electron là hệ quả của tính chất hạt của nó, thì cách giải thích trực quan đối với số này cũng được suy ra từ các quan điểm ấy. Theo cơ học cổ điển, electron là quả cầu nhỏ có điện tích âm. Nó có thể quay xung quanh trục riêng hoặc là về phía này (ví dụ như theo chiều kim đồng hồ), hoặc là về phía ngược lại. Như vậy, tùy thuộc vào phương quay (hình 7) mà người ta gán cho nó $m_s = +1/2$ hay $m_s = -1/2$. Spin electron tạo ra momen từ riêng của nó, có phương trùng với phương của vectơ.

Spin electron được phản ánh như thế nào trong phổ của nguyên

(1) Ví dụ như bằng phương pháp cộng hưởng thuận từ electron (phép đo phổ cộng hưởng thuận từ electron).

tử hay phân tử? Nếu các electron có ba số lượng tử n, l và m_l như nhau, thì chúng nằm trên một obitan nguyên tử. Nếu có hai electron trên obitan này và các spin của chúng có những giá trị ngược nhau (m_s = +1/2 và m_s = - 1/2), thì các momen từ của chúng có phương đối nhau và cần phải bổ chính lẫn nhau. Tuy nhiên electron mà ta không thể đối lập với electron có spin trái dấu khác lại góp phần vào momen từ của nguyên tử hay của phân tử mà nguyên tử nằm trong đó. Không nên hiểu đúng nguyên văn cách giải thích nêu ra ở trên, bởi vì nó chẳng những không phù hợp với các quan niệm cơ học lượng tử, mà còn không thể dùng để tính toán định lượng chặt chẽ. Nó chỉ có ích đối với sự mô tả định tính. Nếu hoàn toàn tuân theo cơ học sóng, thì hoàn toàn không nhất thiết phải cho rằng trong thực tế, electron có chịu một chuyển động quay vật lý. Người ta chỉ có ý gán cho electron một bậc tự do phụ có khả năng nhận một trong hai giá trị có thể. Nhờ đó mà các obitan nguyên tử có n, l và m_l như nhau đều chứa mỗi obitan hai electron có năng lượng như nhau.



Hình 7. *Biểu diễn trực quan số lượng tử spin như là sự quay của electron xung quanh trục riêng (con quay).*

3.5. Các obitan electron trong nguyên tử

Hóa học quan tâm trước tiên đến trạng thái của electron trong nguyên tử. Những quan niệm về hạt nhân chủ yếu là những điểm nói về điện tích và khối lượng của nó, mặc dù để mô tả hạt nhân nguyên tử một cách tỉ mỉ hơn, cũng cần đến các nguyên lý của thuyết lượng tử. Ranh giới rõ rệt của hạt nhân, cũng như ranh giới rõ rệt của nguyên tử là không có. Nghiên cứu hiện tượng tán xạ của các hạt chuyển động nhanh, tích điện cho thấy rằng đối với tuyệt đại đa số các hạt nhân, ta có thể xem nó có dạng hình cầu bán kính $r = 1{,}1.10^{-13}$ cm (100 000 lần bé hơn bán kính các nguyên tử ~ 10^{-8} cm).

Bán kính 10^{-13} cm bằng khoảng cách từ tâm hạt nhân đến điểm có mật độ đã giảm xuống hai lần so với mật độ ở tâm.

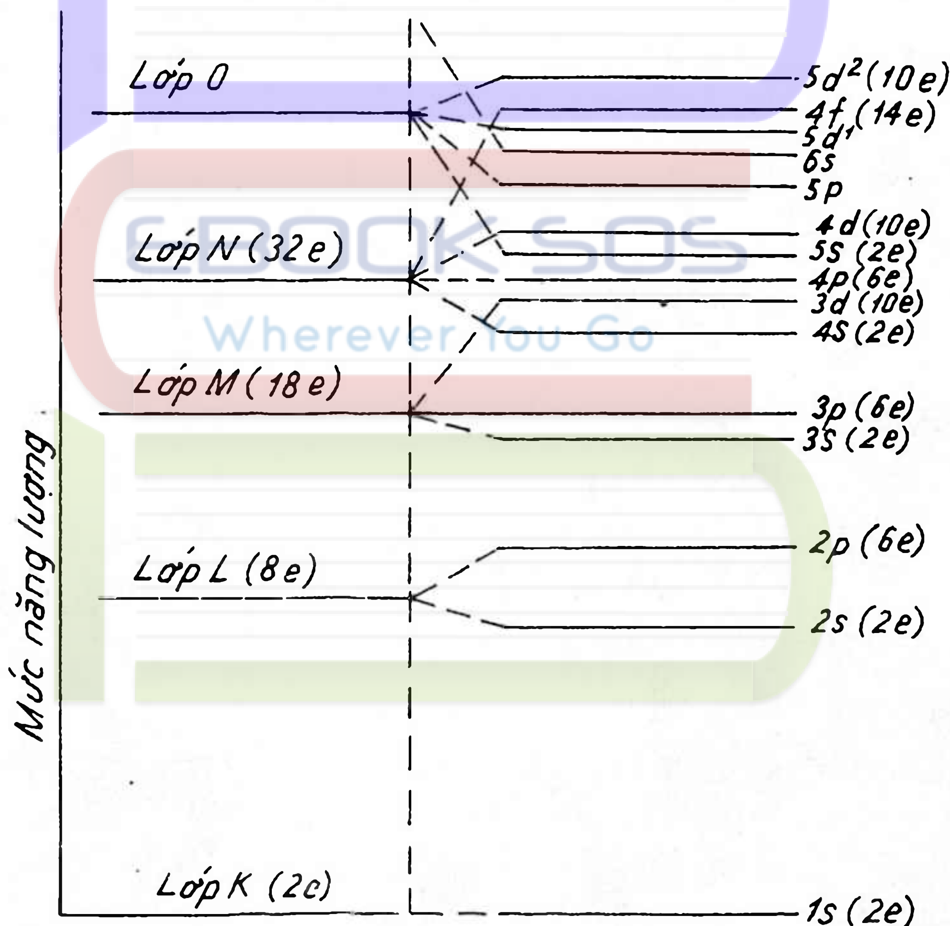
Khối lượng của tất cả các hạt nhân được xem là những số nguyên, còn điện tích thì bằng số proton và số này trùng với số thứ tự của nguyên tố. Ngoài các proton, trong hạt nhân còn có các nơtron gắn liền từng cặp với các proton thành một hạt thống nhất $(p + n)$ = nuclon. Hạt nhân tích điện dương tạo ra một trường điện từ khá lớn và trong đó diễn ra chuyển động của các electron. Dễ hiểu là điện tích hạt nhân càng lớn thì tương tác của các electron với nó càng mạnh. Tuy nhiên khi electron có nhiều thì điện tích hạt nhân bị chắn khỏi các electron nằm ở các obitan xa bởi các electron nằm ở gần hạt nhân hơn. Màn chắn ấy tác dụng hữu hiệu đến mức nào là tùy thuộc vào số electron bên trong, cũng như vào tính chất của bản thân obitan nguyên tử mà electron nằm trên đó.

Để xét các trạng thái electron, người ta thường dùng các quan niệm của phép gần đúng một electron. Và mặc dù đây không phải là thành tựu mới nhất của thuyết trên cơ sở nghiên cứu các phổ nguyên tử và phân tử, nó cũng hoàn toàn đủ để giải thích đa số các luận điểm về cấu hình electron của nguyên tử. Thuật ngữ cấu hình chỉ sự phân bố của các electron theo các obitan khác nhau. Cơ sở của phép gần đúng một electron là hai giả thiết:

1. Các electron trong nguyên tử có nhiều electron cần phải được phân bố thành một hệ thống các obitan có hình dạng như các obitan của nguyên tử hiđro. Nói một cách khác, các hàm sóng thu được bằng cách giải phương trình sóng đối với nguyên tử hiđro, với các giá trị khác nhau của các số lượng tử, cũng được giữ nguyên đối với cả các nguyên tử khác.

2. Khi cho rằng bất kỳ nguyên tử nào cũng có một tổ hợp các obitan tương ứng với các obitan hiđro, tức thực tế giả thiết rằng mỗi electron riêng biệt chuyển động trong trường trung bình, đối xứng cầu được tạo nên bởi hạt nhân và tất cả các electron khác.

Tựu trung hai giả thiết này là người ta chấp nhận rằng các electron của những nguyên tử "lớn" chiếm những obitan nguyên tử tương tự như các obitan của hiđro, nhưng với điều kiện là năng lượng của các obitan này có thể khác và khác rất nhiều với năng lượng ứng với trường hợp đơn giản nhất. Những dữ kiện thu được từ các phổ nguyên tử, cũng như những kết quả đo trực tiếp năng lượng ion hóa dùng để đẩy electron khỏi obitan cho thấy rằng thứ tự tương đối của các trạng thái năng lượng thay đổi tùy theo điện tích của hạt nhân nguyên tử. Thứ tự ấy có thể biểu diễn dưới dạng sơ đồ các mức năng lượng (hình 8).



Hình 8. *Sơ đồ các mức năng lượng trong nguyên tử: các obitan thâm nhập lẫn nhau*

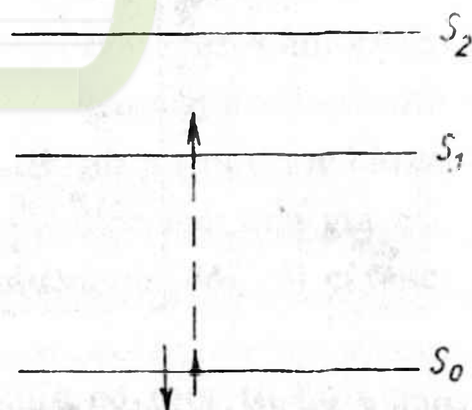
3.6. Electron dự trữ năng lượng

Ta hãy xét một số quy luật hấp thụ bức xạ ánh sáng bởi các

nguyên tử hay phân tử. Thuyết cơ học lượng tử đã xác định rằng những hạt này có thể nhận hay cho năng lượng theo từng phần riêng biệt, những lượng tử. Trong quang học và trong hóa học các chất có màu, năng lượng mà các lượng tử ánh sáng có tương ứng với các bước chuyển electron. Do các bước chuyển ấy, trạng thái năng lượng của các nguyên tử và phân tử có thể nhận một dãy hoàn toàn xác định các giá trị riêng biệt.

Ta hãy xét một hợp chất hóa học bất kỳ bao gồm một số nguyên tử. Chúng ta lấy phân tử của chất khí màu vàng - lục nhạt, khí clo, làm ví dụ. Phân tử này gồm có hai nguyên tử, chứa hai hạt nhân và 34 electron. Liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử được thực hiện bởi hai electron: electron ngoài cùng của mỗi nguyên tử clo trên obitan 3*p*. Nếu sắp xếp các electron bên ngoài theo năng lượng, thì chính hai electron này có năng lượng lớn nhất.

Thông thường năng lượng của các phân tử được biểu diễn bằng giản đồ các mức phân tử (hình 9). Năng lượng của các electron thuộc quỹ đạo được lấp đầy sau cùng được lấy bằng không. Cao hơn mức s_0 này là những mức phân tử không được lấp đầy s_1, s_2, v.v. Đó là những mức tự do ở trạng thái bình thường, nhưng có thể được lấp đầy, nếu cung cấp thêm cho electron một năng lượng ("kích thích") và chuyển nó từ mức không của phân tử sang mức cao hơn. Sự hấp thụ một lượng tử ánh sáng có năng lượng $E = h\nu$ bằng hiệu giữa $E_{s1} - E_{so}$ sẽ dẫn đến việc chuyển một electron lên mức s_1. Nếu năng lượng của lượng tử ánh sáng lớn hơn và bằng $E_{s2} - E_{so}$ thì electron sẽ chuyển lên mức s_2.



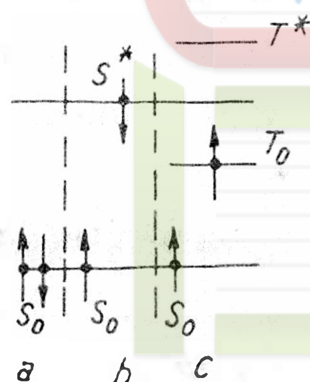
Hình 9. *Giản đồ các mức phân tử và sự chuyển có thể của electron từ mức s_0 đã ở lên mức tự do s_1.*

Cặp electron ở mức s_0 giống nhau về tất cả các đặc trưng lượng tử, trừ một đặc trưng là spin, nghĩa là chúng

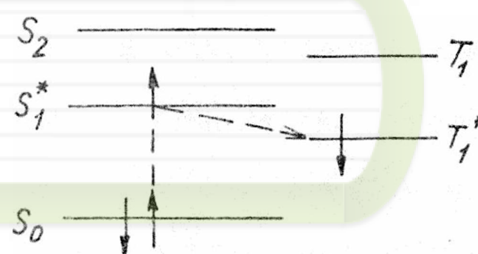
quay xung quanh các trục riêng theo những phương đối nhau (chúng ta nhớ lại rằng spin electron chỉ có thể nhận hai giá trị + 1/2 và - 1/2).

Ở trạng thái s_0 spin tổng cộng bằng 0 (bởi vì (+1/2) + (-1/2) = 0). Trạng thái như vậy được biểu thị bằng thuật ngữ "singlet". Khi kích thích, electron chuyển sang trạng thái khác, còn spin của nó không thay đổi, thì spin tổng cộng ở trạng thái kích thích cũng bằng không (trạng thái kích thích singlet S^*). Tuy nhiên, có thể có trường hợp là khi kích thích, electron chuyển sang trạng thái khác và thay đổi giá trị spin của nó, và khi đó các spin của các electron nằm ở trạng thái cơ bản và kích thích song song nhau và spin tổng cộng sẽ bằng đơn vị: $(+\frac{1}{2}) + (+\frac{1}{2}) = 1; (-\frac{1}{2}) + (-\frac{1}{2}) = -1$. Trạng thái như vậy được gọi là triplet. Nó bền vững hơn so với trạng thái singlet và thời gian các phân tử nằm ở trạng thái đó là 10^{-3} đến một vài giây.

Trạng thái triplet có năng lượng bé hơn so với trạng thái kích thích singlet (hình 10).



Hình 10. *Sự chuyển electron khỏi trạng thái ban đầu (a) và tạo ra trạng thái singlet (b) và trạng thái triplet (c).*



Hình 11. *Sự chuyển electron từ mức singlet sang mức triplet thường kèm theo những hiệu ứng màu sắc (lân quang, phát quang, huỳnh quang).*

Sau một thời gian electron bắt đầu cho năng lượng và tự chuyển từ mức kích thích singlet sang mức triplet (hình 11), điều này kèm theo sự thay đổi màu của chất và các hiện tượng ánh sáng khác mà

đôi khi rất sặc sỡ: huỳnh quang, lân quang, phát quang. Chính những quá trình này quyết định sự phát sáng của các chất khác nhau trong tối. Các bạn chắc là đã gặp những bức tranh được vẽ bằng những màu mà chỉ cần để chúng một ít dưới ánh nắng hay ánh sáng điện, thì chúng bắt đầu phát sáng. Đó là các electron trong các phân tử của những chất phát lân quang, sau khi dự trữ năng lượng lấy từ các tia sáng, bắt đầu phát lân quang ra trong tối.

Phân tử có thể nằm trong một thời gian rất ngắn ở trạng thái kích thích singlet, khoảng 10^{-8} - 10^{-9}s. Trong thời gian này, nó có thể bức xạ một lượng tử ánh sáng, chính điều này gây ra hiện tượng huỳnh quang. Phân tử có thể tiêu phí năng lượng kích thích mà không gây bức xạ, khi đó sẽ xảy ra sự tăng năng lượng dao động của bản thân phân tử và của phân tử môi trường. Có thể có sự chuyển phân tử sang trạng thái triplet, kèm theo sự bức xạ hay không bức xạ. Ngoài ra phân tử có thể mất năng lượng kích thích khi va chạm với các phân tử khác - các phân tử dập tắt. Và cuối cùng, phân tử kích thích có thể tham gia vào phản ứng quang hóa. Quá trình sẽ diễn ra theo cách nào trong số những cách này? Điều đó phần lớn phụ thuộc vào tương quan các hằng số tốc độ của các phản ứng tương ứng và các điều kiện tiến hành các quá trình quang hóa.

Như vậy là lượng tử ánh sáng tác động lên các electron của phân tử, chuyển chúng sang trạng thái khác. Nếu electron "nhạy cảm" với một loại tia sáng xác định nào đó trong toàn bộ phổ trông thấy thì chúng ta nhìn thấy màu của chất. Chẳng hạn, các electron liên kết các nguyên tử trong phân tử clo nhạy cảm với miền vàng - lục nhạt của phổ; trong natri nguyên tử, các electron nhạy cảm với miền đỏ.

Khi năng lượng của lượng tử đủ lớn, thì có thể có tương tác mạnh hơn của photon và electron. Trong trường hợp như vậy, electron chuyển sang mức năng lượng cao hơn và sau đó một thời gian phát ra năng lượng đã dự trữ. Đây là thực chất của sự lân quang và huỳnh quang mà chúng ta đã xét trước đây. Sóng do electron phát ra thường

thường có bước sóng khác hơn. Vì vậy mà kẽm sunfua màu xám hay trắng hóa ra màu lam, da cam hay chàm và phát sáng trong tối.

Các phân tử có electron kích thích thực chất là những phân tử mới, có cách phân bố riêng mật độ electron, có cấu trúc và tính chất hóa học riêng. Sự có dư năng lượng làm cho phân tử kích thích hoạt động hóa học hơn so với phân tử ban đầu. Như vậy chất có thể có màu chẳng những dưới tác dụng của ánh sáng trông thấy, mà còn cả khi tương tác với các dao động điện từ trong một dải rộng hơn. Với những dao động nằm ở hai đầu không thấy được của cầu vồng: tia hồng ngoại và tia tử ngoại.

4 CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ MÀU SẮC

Không có một lý thuyết màu thống nhất. Tuy nhiên ta có thể dẫn ra một số quy luật cho thấy màu sắc gắn liền với cấu tạo phân tử. Màu có liên quan với tính linh động của electron trong phân tử của chất và với khả năng chuyển của electron sang những mức còn tự do khi hấp thụ năng lượng của lượng tử ánh sáng.

Có những điểm khác nhau về nguyên tắc giữa các cơ chế xuất hiện màu ở các kim loại, ở các hợp chất vô cơ và trong các phân tử hữu cơ. Mặc dù trong tất cả các trường hợp, màu phát sinh là do tương tác của các lượng tử ánh sáng với electron trong các phân tử của chất, nhưng vì trạng thái của electron trong kim loại và không kim loại trong các hợp chất hữu cơ và vô cơ là khác nhau, nên cơ chế xuất hiện màu cũng không như nhau. Đối với màu của kim loại thì điều quan trọng là tính đồng đều của mạng lưới tinh thể và khả năng chuyển động tương đối tự do của electron trong toàn bộ cục kim loại. Màu của đa số các chất vô cơ được quyết định bởi các bước chuyển electron và do đó bởi sự chuyển điện tích từ nguyên tử của nguyên tố này sang nguyên tử của nguyên tố khác. Đóng vai trò cơ bản, quyết định trong trường hợp này là trạng thái hóa trị của nguyên tố, là lớp vỏ electron ngoài cùng của nó.

Không phải tất cả các chất hữu cơ đều có màu. Tuy nhiên, ở những chất có màu, trong cấu trúc phân tử có điểm giống nhau về nguyên tắc. Tất cả chúng thường là những phân tử lớn gồm hàng chục nguyên tử. Có ý nghĩa đối với sự xuất hiện màu không phải là các electron của những nguyên tử riêng biệt, mà là trạng thái của hệ

electron bao trùm toàn bộ phân tử. Độ linh động của hệ này, khả năng dễ dàng thay đổi trạng thái của nó dưới tác động nhỏ của các lượng tử ánh sáng cũng quyết định sự hấp thụ chọn lọc các sóng xác định của tổ hợp tạo ra ánh sáng trông thấy.

Để hiểu được sự phụ thuộc của màu sắc vào cấu tạo, ta cần phải xét xem các đặc điểm trạng thái năng lượng ở các electron của một kiểu phân tử nào đó là như thế nào.

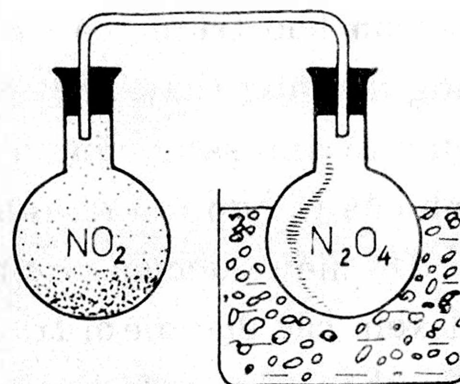
4.1. Phổ hấp thụ và màu của chất vô cơ

Màu của chất nói lên rằng trong toàn bộ khoảng 400 - 750 nm của các bước sóng ánh sáng trông thấy, chất hấp thụ những lượng tử xác định, có năng lượng nói chung là không lớn.

Từ đó ta lại suy ra trong phân tử của những chất có màu, mức năng lượng của các electron phân bố khá gần nhau. Nếu ΔE lớn, thì phải dùng những lượng tử khác chứa nhiều năng lượng hơn, ví dụ như các lượng tử tử ngoại chẳng hạn. Những chất như nitơ, hiđro, flo, các khí hiếm ta thấy không màu. Chúng không hấp thụ các lượng tử của ánh sáng trông thấy, bởi vì chúng không thể chuyển electron sang mức kích thích cao hơn. Giá như mắt ta có khả năng thu nhận các tia tử ngoại, thì trong ánh sáng tử ngoại ấy cả hiđro, nitơ, khí hiếm ta đều thấy có màu.

Số electron trong nguyên tử càng nhiều, thì các mức năng lượng càng sít nhau. Tốt nhất là nếu như trong nguyên tử có những quỹ đạo không chứa electron. Trong trường hợp ấy, để chuyển electron từ trạng thái này sang trạng thái khác, đòi hỏi những lượng tử ánh sáng có năng lượng bé hơn thuộc các tia của phần phổ trông thấy. Các halogen có nhiều electron như clo, brom, iot thì đã có màu. Các oxit nitơ NO_2, N_2O_3 và các hợp chất cộng hóa trị như $CuCl_2$, AlI_3 có màu. Màu của các phân tử (hình 12) gồm một số nguyên tử phụ thuộc vào một loạt yếu tố. Nếu tác động của các yếu tố này làm cho các mức electron gần nhau, thì sẽ tạo điều kiện cho màu xuất hiện hay màu sâu hơn. Tương tác chặt chẽ hơn của các nguyên tử khi chuyển từ

trạng thái khí sang trạng thái lỏng và sau đó là trạng thái rắn, cũng có thể tạo điều kiện cho màu xuất hiện hay màu sâu hơn, đặc biệt là trong những trường hợp, khi nguyên tử có những quỹ đạo không chứa electron.



Hình 12. *Màu của nitơ (IV) oxit mất đi khi làm lạnh (tạo ra đime (N_2O_4) và lại xuất hiện khi đun nóng.*

Sự khác nhau về đặc điểm tương tác có ảnh hưởng đến phổ. Phổ hấp thụ của các hợp chất phân tử đơn giản nhất, các khí và các chất ở trạng thái khí, bao gồm một số dãy dải (vạch) hẹp. Điều này có nghĩa rằng trong toàn bộ dòng ánh sáng trắng, chúng chỉ chọn một số photon có năng lượng vừa đúng bằng độ khác nhau giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của electron. Ở trạng thái lỏng và đặc biệt là ở trạng thái rắn, phổ thực chất trở nên dày đặc, bởi vì sự tương tác mạnh của các nguyên tử nằm gần nhau làm xuất hiện nhiều mức năng lượng mới của các electron và do đó làm tăng các khả năng xuất hiện những bước chuyển electron mới, làm tăng số mức năng lượng của các phân tử và ion. Phổ gồm một số lớn các dải rộng, kéo dài đến vài chục nanomet. Cường độ của các dải và sự chồng chéo khác nhau của chúng quyết định màu cuối cùng của chất. Bởi lẽ với những cách tổ hợp khác nhau của các màu cơ bản: đỏ, chàm, lục hay đỏ, vàng, xanh mà ta có được tất cả các màu khác của phổ (bảng 2).

Thường các dải hấp thụ của các chất vô cơ bắt đầu ở miền trông thấy, kết thúc ở miền tử ngoại.

Vị trí của các dải hấp thụ mạnh nhất cũng quyết định màu (bảng 3).

Màu của chất là tổng các sóng phản xạ (hay xuyên qua chất mà không bị giữ lại), và lại cường độ của các sóng là khác nhau. Vì vậy, thậm chí nếu phổ gồm những sóng như nhau, những phần tương đối của chúng trong phổ bị thay đổi, thì chúng ta vẫn thấy các chất có

Bảng 2. **Màu của các hợp chất có một dải hấp thụ ở phần phổ trông thấy khi bức xạ bằng ánh sáng ban ngày (theo E. Ph. Belenki và I. V. Rixkin)**

Bước sóng của dải hấp thụ, nm	Màu của ánh sáng hấp thụ	Màu của chất
400-435	Tím	Lục-vàng
435-480	Lam	Vàng
480-490	Lam-lục nhạt	Da cam
490-500	Lục-lam nhạt	Đỏ
500-560	Lục	Đỏ tía
560-580	Lục-vàng	Tím
580-595	Vàng	Lam
595-605	Da cam	Lam-lục nhạt
605-750	Đỏ	Lục-lam nhạt

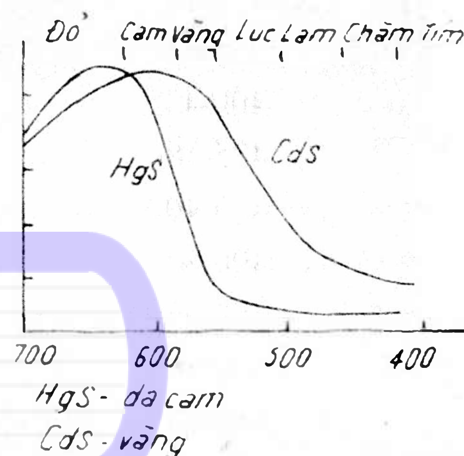
Bảng 3

Chất	Bước sóng hấp thụ, nm	Màu
PbO (Chì oxit)	440	Da cam-vàng
Cu_2O (Đồng (I) oxit)	500	Đỏ
$Cu(OH)_2$ (Đồng (II) hidroxit)	670	Lam

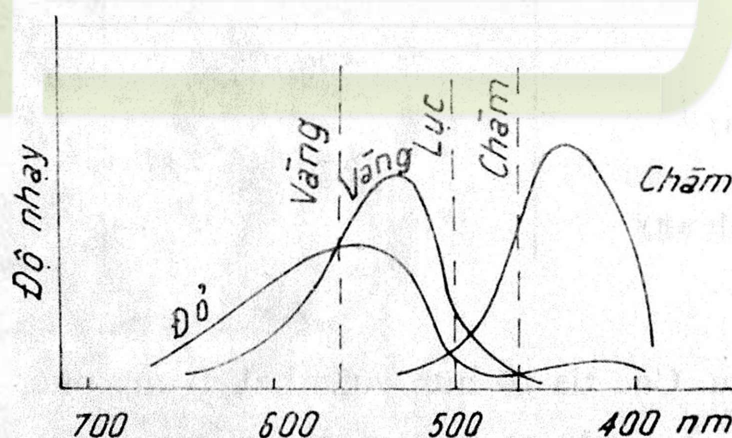
màu khác nhau. Các tia tổ hợp với nhau trong phổ, sẽ tạo nên màu sắc khác nhau. Xin nêu ra một ví dụ: catmi và thủy ngân là những nguyên tố ở cùng một phân nhóm của nhóm II trong hệ thống tuần hoàn. Các nguyên tử của chúng có số electron bên trong khác nhau. Các sunfua của chúng HgS và CdS hấp thụ mạnh các tia phần tím

của phổ và hấp thụ yếu hơn nhiều các tia của phần da cam- đỏ (hình 13). Do sự khác nhau có vẻ không đáng kể trong phản xạ mà ta nhận được một tổ hợp khác hơn: catmi sunfua có màu vàng, còn thủy ngân sunfua lại màu da cam.

Trên giản đồ ta thấy các phổ của một số chất có cường độ phản xạ khác nhau đối với các sóng thuộc những khoảng khác nhau của ánh sáng trông thấy. Hình 14 cho thấy với những tương quan như thế nào, chúng ta sẽ nhìn thấy màu này hay màu nọ. Trong trường hợp nếu các đường cong cắt nhau, các màu "hủy" nhau và chúng ta chỉ thấy màu còn lại. Khi phản xạ ánh sáng có bước sóng 480 nm chất có màu chàm, bởi vì màu đỏ và màu lục đã hủy nhau. Ở bước sóng 500 nm chất có màu lục, cao hơn 600 nm chất có màu đỏ với sắc thái vàng nhạt. Màu hình thành từ nhiều màu khác nhau (chẳng hạn như khi đặt chồng các mặt kính màu lên nhau) được chúng ta cảm thụ như một màu tổng cộng.



Hình 13. *Sự khác nhau trong các phổ hấp thụ quyết định màu sắc.*



Hình 14. *Ánh sáng trông thấy là kết quả chồng lên nhau của các màu cơ bản ứng với ba trung tâm thần kinh, tạo ra cảm giác đỏ, lục và chàm.*

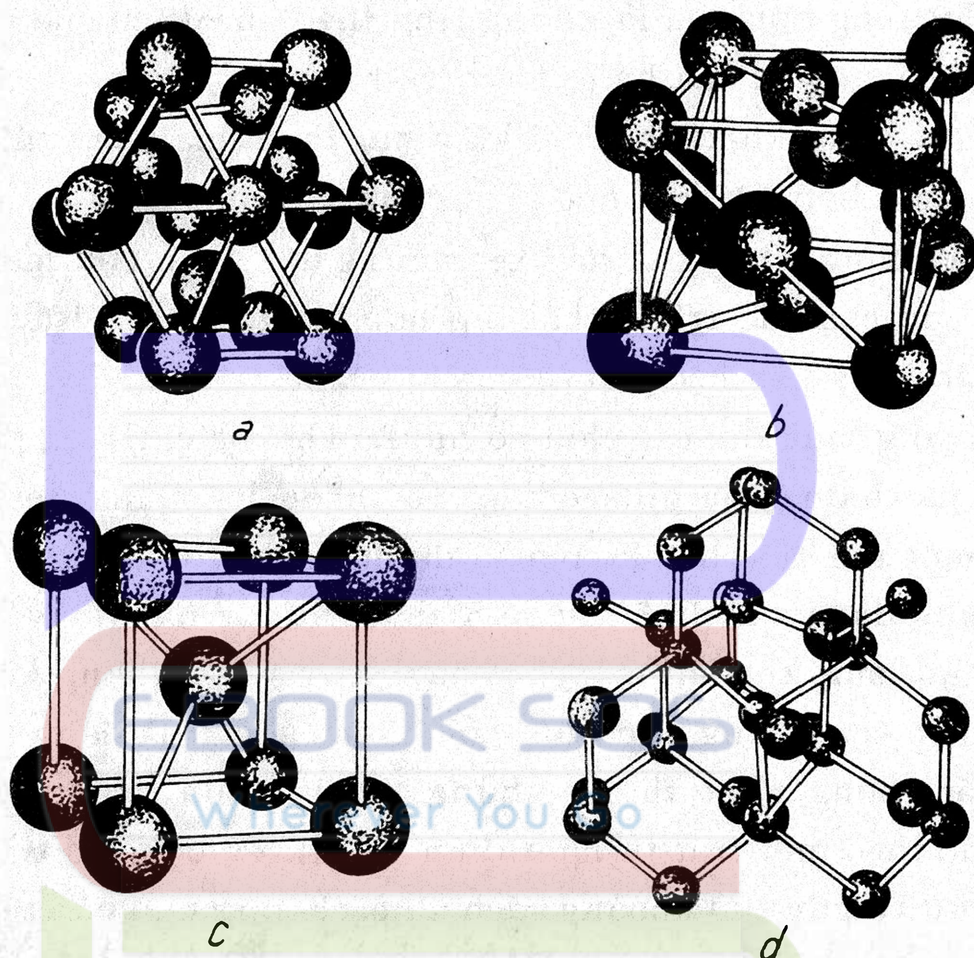
4.2. Đặc điểm của trạng thái rắn ở các thuốc nhuộm vô cơ

Trước hết ta nên nhớ rằng các thuốc nhuộm vô cơ thiên nhiên cũng như tổng hợp đều là những tinh thể. Đặc điểm của chúng là sự phân bố có trật tự của hàng trăm và hàng nghìn nguyên tử, ion hay phân tử. Chúng khác nhau về kiểu hạt tham gia vào chất rắn, cũng như về kiểu liên kết hóa học giữa chúng với nhau. Để hiểu được cấu trúc của chúng, chúng ta hãy xét những đặc điểm của một dạng cấu tạo nào đó của các trạng thái tập hợp bằng những ví dụ đã biết từ sách giáo khoa hóa học phổ thông.

Ở trạng thái khí, các chất có những khoảng cách lớn giữa các hạt và các lực lượng tác giữa chúng với nhau bé. Chúng có khả năng chiếm một thể tích bất kỳ mà ta dành cho nó, và tính chất chủ yếu của chúng được xác định bởi tính chất của các hạt riêng biệt. Còn ở trạng thái lỏng, các hạt của chất nằm cách nhau những khoảng bằng kích thước của chúng, lực tương tác giữa các hạt là đáng kể. Các hạt của chất thống nhất thành những tập hợp lớn, trong đó phân bố tương hỗ theo một trật tự nhất định và chuyển động có tính chất dao động (thứ tự gần). Ở khoảng cách xa các trung tâm của tập hợp (thứ tự xa), trật tự này bị phá vỡ. Độ bền của các liên kết giữa các tập hợp hạt trong chất lỏng không lớn, vì vậy ở trạng thái lỏng chất chiếm một thể tích xác định, nhưng có khả năng thay đổi hình dạng dưới tác dụng của trọng lực. Tính chất của chất ở trạng thái này được quyết định bởi tính chất của các hạt và các tập hợp hạt, cũng như bởi các tương tác giữa chúng với nhau.

Ở trạng thái rắn, xuất hiện sự phân bố có trật tự của các hạt ở thứ tự gần, cũng như ở thứ tự xa. Chất rắn chẳng những có khả năng bảo toàn một thể tích xác định, mà còn giữ nguyên hình dạng dưới tác dụng của trọng lực. Tính chất của chất được xác định bởi thành phần nguyên tố, cũng như cấu trúc của nó. Sự phân bố tương hỗ của các hạt ở chất rắn được đặc trưng bởi khoảng cách giữa các trung tâm mà chúng chuyển động dao động xung quanh đó. Sự phân bố có trật tự

của các nguyên tử (hình 15) lặp đi lặp lại nhiều lần dọc theo một đường thẳng bất kỳ, được gọi là mạng lưới tinh thể.



Hình 15. *Những kiểu mạng lưới tinh thể cơ bản:*
a - mạng lưới lục giác chặt nhất; b - mạng lưới lập phương diện tâm;
c - mạng lưới lập phương thể tâm; d - mạng lưới tinh thể kiểu kim cương.

Trong thiên nhiên, người ta bắt gặp một số lớn dạng mạng lưới tinh thể; có cả một lĩnh vực khoa học nghiên cứu chúng là tinh thể học. Dựa vào đặc điểm tương tác giữa các hạt trong các mạng lưới, ta có thể phân các chất tinh thể thành một số nhóm chính:

1. *Tinh thể ion*. Nằm tại các nút của mạng lưới là những ion tích điện khác dấu và lực hút tĩnh điện của chúng quyết định đặc tính của chất rắn (ví dụ như KCl, NaCl).

2. *Tinh thể nguyên tử*. Nằm tại các nút của mạng lưới là các nguyên tử trung hòa của các nguyên tố, các nguyên tử này liên kết với

nhau bằng cách dùng chung các electron hóa trị (ví dụ như kim cương).

3. *Tinh thể phân tử.* Nằm ở các nút của mạng lưới là những phân tử trung hòa, chúng tạo ra mạng lưới bằng các lực tương tác giữa các phân tử (ví dụ như gali kim loại, các khí đã hóa rắn).

4. *Tinh thể bán dẫn.* Theo đặc tính liên kết thì chúng nằm trung gian giữa tinh thể nguyên tử và tinh thể ion (ví dụ như Cu_2O).

6. *Tinh thể kim loại.* Nằm ở các nút mạng lưới là những ion của cùng một kim loại, chúng liên kết với nhau bởi các electron nửa tự do nằm tại miền dẫn chung đối với tất cả ion.

4.3. Trạng thái electron trong các kim loại, chất bán dẫn, chất điện môi

Đa số các chất màu vô cơ và thuốc nhuộm hữu cơ là những chất bán dẫn. Màu của những hợp chất này được quyết định bởi các nguyên nhân khác hơn so với màu của kim loại. Khi chiếu sáng kim loại, sự phản xạ chiếm ưu thế, còn khi chiếu sáng các chất bán dẫn và các chất điện môi, sự khúc xạ và sự hấp thụ ánh sáng có chọn lọc chiếm ưu thế. Tương tác của dòng ánh sáng với các hạt vi mô (phân tử, nguyên tử, electron) gắn liền với các quá trình quang học khác nhau, được quyết định bởi những biến đổi không gian và biến đổi cấu trúc. Nếu như chất có khả năng hấp thụ các photon có một năng lượng xác định, do vậy mà chất cũng sẽ có một màu nhất định.

Màu của chất về cơ bản được xác định bởi các bước chuyển electron, mặc dù các biến đổi của năng lượng quay và năng lượng dao động của các phân tử nói chung và các nhóm nguyên tử riêng biệt tạo thành chúng cũng góp phần khá lớn. Sự thay đổi của tất cả các dạng năng lượng khi phân tử chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích, cũng quyết định phổ hấp thụ của chất.

Vì sau này, chúng ta còn phải xét màu của các hợp chất vô cơ và các thuốc nhuộm hữu cơ, nên ở đây chỉ trình bày trạng thái các electron trong kim loại, chất bán dẫn và chất điện môi. Khi hai

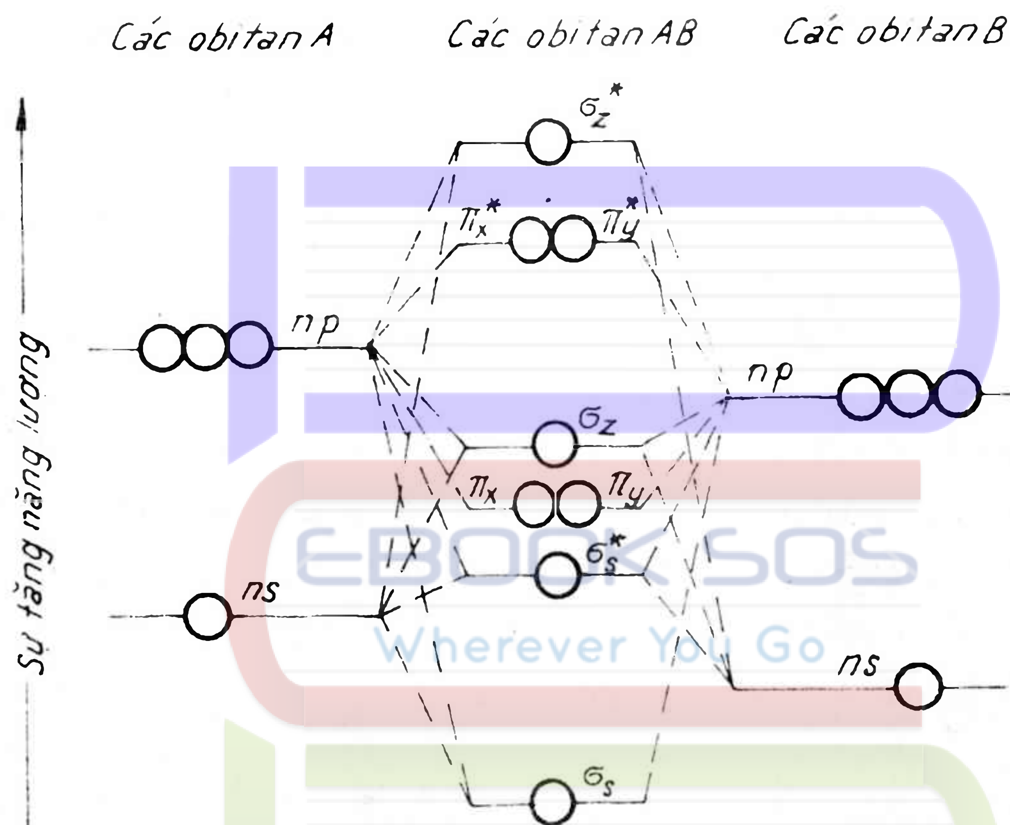
nguyên tử gần nhau, các obitan electron của chúng che phủ nhau và thống nhất thành các obitan chung. Khi hai nguyên tử hiđro gần nhau, mức năng lượng chung tách ra thành hai phân mức. Theo nguyên lý Pauli, trên mỗi phân mức chỉ có thể có hai electron. Nghĩa là một phân mức sẽ được lấp đầy electron, còn một phân mức thì không có electron.

Tình huống tương tự cũng xảy ra trong hệ gồm *n* nguyên tử (hình 16). Một nửa (*n*/2) phân mức sẽ được lấp đầy electron, còn nửa kia vẫn trống không. Cần nhớ rằng điều này chỉ liên quan đến các electron ngoài cùng. Các electron bên trong không trở thành chung, chúng bám chặt lấy nguyên tử "của mình". Nếu tất cả các trạng thái năng lượng bên trong của nguyên tử đều đã được lấp đầy electron, thì sự dùng chung được thực hiện bởi các obitan *s* và *p* bên ngoài. Chính điều này diễn ra ở các kim loại điển hình. Còn ở các kim loại chuyển tiếp thì các lớp vỏ bên trong không được lấp đầy electron. Số electron trong chúng bé hơn số cho phép tối đa. Trong trường hợp như vậy chẳng những chỉ có lớp vỏ bên ngoài, mà cả lớp vỏ bên trong cũng tham gia vào việc tạo thành các obitan electron chung và để làm việc đó nó dùng các electron của các obitan *s* và *d*. Kết quả là các kim loại điển hình (như natri) chỉ có thể là những chất cho electron, còn các kim loại chuyển tiếp thì có thể vừa đóng vai trò chất cho, vừa đóng vai trò chất nhận electron.

Như vậy, trong các kim loại hợp chất nhiều nguyên tử, sự tăng số phân mức (do sự gần nhau của các nguyên tử gây nên) làm xuất hiện những phân mức phân bố gần nhau. Chúng tạo nên những dải độc lập tương ứng với các electron *s*, các electron *p*, v.v. Những phân mức ở cạnh nhau sẽ nằm rất sát nhau; chúng khác nhau khoảng 10^{-22} - 10^{-23} eV (trong khi ở các nguyên tử chúng khác nhau khoảng một vài electronvon, eV). Trong trường hợp như vậy, các phân mức và các dải sát nhập thành một vùng chung. Một nửa của nó là nơi có electron, được gọi là "vùng lấp đầy", còn nửa trên (trong đó không có electron)

được gọi là "vùng dẫn".

Bức tranh vật lý của trạng thái đó tương ứng với "sự dùng chung" electron. Điều này có nghĩa là các electron từ nguyên tử này nhờ sử dụng các mức tự do, mà có thể chuyển sang nguyên tử kia. Như vậy,



Hình 16. *Sự tạo thành các obitan chung trong phân tử AB.*

trong các kim loại ở trạng thái rắn và trạng thái lỏng đã tạo thành những vùng không lấp đầy có những năng lượng cho phép và chung cho tất cả các nguyên tử. Các kim loại là những nguyên tố chứa không quá ba electron ở các mức năng lượng bên ngoài[1], vì vậy ở trạng thái ngưng tụ chúng sẽ xuất hiện những vùng lớn chưa lấp đầy có các năng lượng cho phép. Điều này quyết định độ dẫn điện cao, quyết định hiện tượng quang điện (sự bứt electron khỏi kim loại dưới tác dụng của ánh sáng) và tất nhiên là quyết định khả năng phản xạ và

(1) Trừ: Sn, Pb, Bi, Po.

màu của kim loại.

Sự hợp nhất các phân mức electron hóa trị thành các dải năng lượng là hệ quả của tương tác giữa các nguyên tử kim loại. Các vùng dẫn chung được phân bố bên trong tinh thể và không ra khỏi giới hạn của nó. Mặt ngoài của tinh thể gồm các ion kim loại liên kết với nhau bằng những vùng năng lượng chung. Sự xuất hiện các vùng dẫn trong tinh thể kim loại không có nghĩa rằng trong chúng các electron hoàn toàn tự do. Electron không thể tùy ý rời bỏ kim loại, bởi vì muốn vậy chúng phải khắc phục hàng rào thế trên bề mặt kim loại. Để tách electron khỏi kim loại, phải tiêu phí năng lượng.

Ở những kim loại hoạt động nhất như xesi và rubiđi, có thể thực hiện được điều này bằng năng lượng của ánh sáng trông thấy. Năng lượng của những lượng tử như vậy đủ để tách electron ra khỏi hẳn kim loại. Còn trong đa số trường hợp, thì ánh sáng trông thấy lúc đập vào kim loại và tương tác với các electron chỉ có khả năng chuyển chúng từ vùng lấp đầy sang mức nào đó của vùng dẫn, đồng thời mỗi một nguyên tố cụ thể đòi hỏi những lượng tử có năng lượng hoàn toàn xác định. Những tia khác thì bị phản xạ khỏi bề mặt. Và bởi vì trong bức xạ phản xạ thiếu đi những tia đã dùng để chuyển các electron, nên chúng ta nhìn thấy các màu phụ của phổ quyết định màu của chính kim loại.

Ở các chất bán dẫn, giữa vùng lấp đầy và vùng dẫn có sự gián đoạn. Để chuyển electron từ vùng này sang vùng kia cần phải tiêu phí một năng lượng tương đối lớn. Sự chiếu sáng bề mặt chất bán dẫn (hay đun nóng) cho phép các electron thu được một năng lượng cần thiết và chuyển sang vùng dẫn. Đối với các chất bán dẫn có màu, sự hấp thụ photon của ánh sáng trông thấy đủ để bù sự hụt năng lượng giữa các vùng. Electron bị kích thích và chuyển sang mức cao hơn ở vùng dẫn. Tiếp đó rất hay xảy ra sự di chuyển electron, làm thay đổi sự phân bố mật độ electron trong phân tử và xuất hiện màu. Trong số các chất bán dẫn là đơn chất có những chất như silic, gecmani, gali,

indi. Các hợp chất bán dẫn là những oxit và sunfua của các kim loại chuyển tiếp có rất nhiều màu sắc khác nhau, từ vàng đến đen. Và tất nhiên là trong số các chất bán dẫn, còn có một bộ phận lớn các chất hữu cơ có màu.

Sau này chúng ta sẽ nghiên cứu tỉ mỉ các cơ sở lý thuyết về cấu tạo các chất hữu cơ có màu. Ở đây chúng ta sẽ chú ý đến mối liên hệ giữa cấu trúc của các phân tử hữu cơ với sự có màu. Còn ở đây chúng ta sẽ tìm hiểu cơ chế hoạt động của electron trong chất bán dẫn hữu cơ. Chúng ta không đi sâu vào các chi tiết cấu trúc, mà xem thuốc nhuộm hữu cơ như một đại phân tử có kích thước lớn và các electron dùng chung.

Các chất bán dẫn, dựa vào cơ chế xuất hiện độ dẫn điện dưới tác dụng của ánh sáng hay của nhiệt được chia thành hai kiểu. Trong kiểu thứ nhất mà như người ta nói là có tính dẫn electron, sự hấp thụ photon làm cho electron chuyển sang mức trống cao hơn trong "vùng" dẫn, và khi ở trong đó thì electron di chuyển tự do trong tinh thể dường như tinh thể là kim loại vậy. Từ mức này, electron có thể bị đẩy hoàn toàn khỏi chất bán dẫn và đồng thời bị đẩy dễ hơn so với khi ở mức ban đầu. Kiểu chất bán dẫn như vậy tương ứng với các thuốc nhuộm bị quang oxi hóa, chúng cho electron khi chiếu sáng bằng những bước sóng trong phạm vi dải hấp thụ trông thấy. Từ những chất bán dẫn electron, ta có thể suy luận rằng ở trạng thái quang hoạt, electron bị liên kết yếu hơn trong phân tử và có khả năng di chuyển đến "ngoại vi" của phân tử. Những electron của thuốc nhuộm không bị ánh sáng chạm tới vẫn bị liên kết chặt và không di chuyển theo nghĩa đã nêu.

Trong kiểu chất bán dẫn thứ hai, sự hấp thụ photon cũng chuyển electron sang mức năng lượng cao hơn, nhưng ở trạng thái này electron vẫn tiếp tục bị trói chặt, bỏ không chỗ trống ở mức ban đầu, thấp hơn. Có khả năng di chuyển trong tinh thể lúc này không phải là electron bị ánh sáng di chuyển, mà là chỗ trống hay "lỗ trống" của

nó trong lớp vỏ electron, lỗ trống này có điện tích dương dư. Cơ chế dẫn trong chất bán dẫn "thủng" hay khuyết ấy là: quỹ đạo trống được lấp đầy một electron của lớp (hay quỹ đạo) khác nằm gần bên dưới, còn vị trí trống mới hình thành này thì lại được lấp đầy bởi electron của mức bên cạnh, v.v. tạo ra sự di chuyển khá tự do sự hụt electron trong toàn bộ tinh thể. Kiểu chất bán dẫn này hiển nhiên là tương ứng với các thuốc nhuộm quang khử mà chúng ta sẽ xét đến ở các mục sau. Di động trong chúng không phải là electron, mà là "sự khuyết" electron; sự khuyết này trong thời gian ở trạng thái quang hoạt, tiến đến miền ngoại vi của lớp vỏ electron của thuốc nhuộm và được trung hòa bởi electron lạ.

Ở các chất điện môi, lượng năng lượng cần dùng để chuyển electron sang vùng dẫn rất lớn, cho nên thực tế không có electron nào có thể khắc phục được hàng rào này. Vì vậy đa số các chất điện môi không có màu hay có màu là nhờ tác động của môi trường xung quanh (như của dung dịch chẳng hạn) hay sự phân cực của các ion.

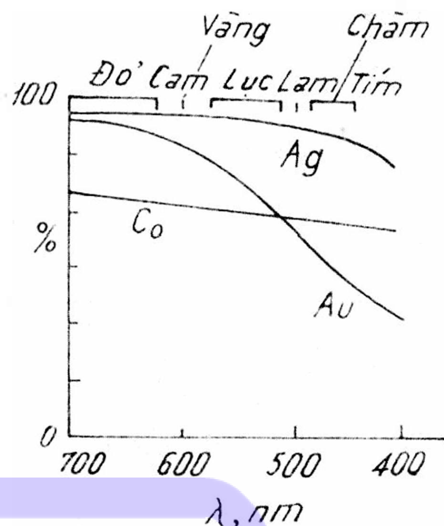
Nếu tinh thể của chất điện môi được tạo thành bằng những nguyên tử của các nguyên tố khác nhau có các vùng electron hóa trị không đồng nhất về mặt năng lượng, thì các electron từ vùng có năng lượng lớn hơn sẽ chuyển sang vùng có năng lượng bé hơn.

Chẳng hạn năng lượng ở vùng 3*s* của natri cao hơn nhiều so với vùng 3*p* của clo. Vì vậy sự tạo thành tinh thể NaCl khi các nguyên tử Na và Cl ở gần nhau kèm theo sự chuyển electron từ vùng 3*s* của natri sang vùng 3*p* của clo. Tinh thể ion NaCl được hình thành với các dải 2*p* và 3*s* được lấp đầy tương ứng. Tinh thể như vậy không thể có độ dẫn electron (dòng điện đi qua được NaCl nóng chảy là do sự di chuyển của các ion Na^+ và Cl^-) và không có màu.

4.4. Màu của kim loại

Màu của kim loại phụ thuộc vào chỗ chúng phản xạ những sóng có bước sóng như thế nào. Từ các phổ nêu ra ở hình 17 ta thấy rằng ánh trắng của bạc được quyết định bởi sự phản xạ đồng đều hầu như

toàn bộ các tia trông thấy. Vàng có màu vàng đỏ nhạt, là vì nó phản xạ hầu như hoàn toàn phần sóng dài của ánh sáng trông thấy và hấp thụ các tia lam, chàm và tím. Ví như tantan và chì, thì chúng phản xạ còn tốt hơn các tia sóng dài, cho nên chúng có màu chàm nhạt. Màu trắng bạc của bitmut và coban có pha sắc hồng là do có sự hấp thụ khác nhau các tia ngắn và các tia dài; như ta có thể thấy từ hình vẽ, sự phản xạ giảm xuống dần dần từ sóng dài đến sóng ngắn. Các chất bán dẫn và các tế bào quang điện là những ví dụ xác thực về tương tác của ánh sáng với các electron, trong đó diễn ra sự chuyển electron sang mức cao hơn và thậm chí xảy ra sự tách hoàn toàn electron. Trong ví dụ thứ nhất, tác dụng của các tia có khả năng làm di chuyển electron và làm xuất hiện dòng điện, còn trong ví dụ thứ hai thì nó làm cho electron tách khỏi kim loại (hình 18).

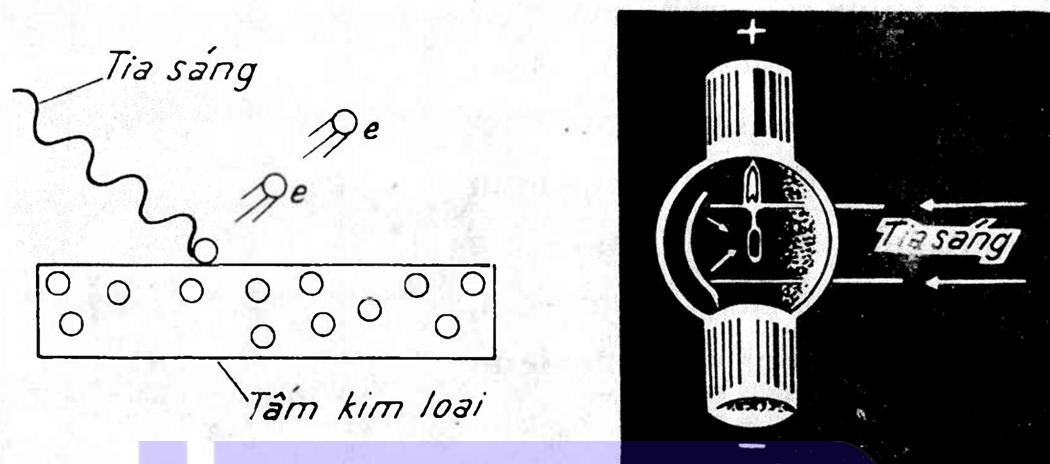


Hình 17. *Các phổ phản xạ của các kim loại.*

Màu của kim loại phụ thuộc vào chỗ nó hấp thụ và phản xạ những sóng ánh sáng có bước sóng như thế nào: coban - màu hồng, bạc - màu trắng, vàng - màu vàng.

Đa số các chất vô cơ có màu đều có liên quan với các ion kim loại, mà bản thân các kim loại lại là một trong số các kiểu đơn chất có màu, cho nên đương nhiên phải xét đến sự phụ thuộc của màu kim loại vào cấu trúc của nó.

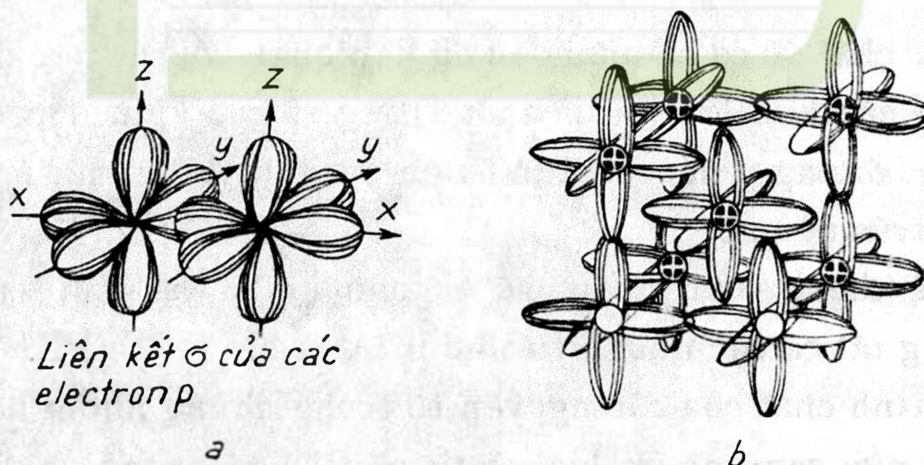
Trong hệ thống tuần hoàn, kể từ chu kỳ 2, các kim loại được phân bố trong tất cả các nhóm, từ nhóm I đến hết nhóm VIII. Đương nhiên là các tính chất của các nguyên tố trong những nhóm này thay đổi từ nhóm này sang nhóm kia và từ chu kỳ này sang chu kỳ kia. Tuy nhiên mặc dù các kim loại có nhiều tính chất khác nhau, nhưng chúng cũng có những tính chất vốn có đối với tất cả mọi kim loại,



Hình 18. *Sơ đồ hiệu ứng quang điện.*

không trừ kim loại nào.

Ở trạng thái khí, đa số các kim loại là một nguyên tử và có độ dẫn điện và dẫn nhiệt không cao. Tính không trong suốt, tính dẫn nhiệt và dẫn điện và một loạt các tính chất khác của kim loại gắn liền với sự chuyển từ trạng thái khí sang trạng thái lỏng và trạng thái rắn. Khi làm sạch các chất thì xuất hiện một thời điểm mà các lực tương tác tăng lên làm cho các nguyên tử của chúng tiếp xúc nhau. Xuất hiện pha lỏng, và khi làm lạnh tiếp thì xuất hiện pha rắn. Sự gần nhau đến mức tiếp xúc của các nguyên tử dẫn đến sự chồng lên



Hình 19. *Sự che phủ của các obitan (a) và sự tạo thành liên kết kim loại (b).*

nhau của các phân mức năng lượng tự do hoặc được lấp đầy một phần của chúng (hình 19). Khi đó các phân mức gián đoạn đặc trưng đối với trạng thái electron của những nguyên tử riêng biệt được hợp nhất thành một dải chung cho toàn bộ tinh thể, đó là vùng dẫn. Các mức ở gần nhau trong một dải khác nhau một đại lượng khoảng 10^{-22} eV.

Các trạng thái năng lượng riêng biệt trong vùng dẫn tuân theo nguyên lý cấm Pauli. Vì vậy, số electron tối đa trong các phân mức *s*, *p*, *d* và *f* của các vùng tương ứng không thể lớn hơn $2n$, $6n$, $10n$, $14n$, trong đó n là số nguyên tử tạo thành tinh thể. Trong trường hợp tổng quát, các phân mức được ngăn cách nhau về mặt năng lượng bởi một hàng rào, những miền năng lượng mà các electron không thể nằm ở trong ấy được. Trong một số trường hợp, sự tạo thành các tinh thể kèm theo sự che phủ các dải năng lượng của các nguyên tử riêng biệt và khi đó hình thành một vùng chung, được gọi là vùng lai bao gồm các phân mức khác nhau (*s* và *p*, *p* và *d*, v.v.). Sự sát nhập các phân mức thành vùng dẫn chung và sự che phủ các vùng này của những kim loại ở trạng thái ngưng tụ dẫn đến sự giảm năng lượng cần thiết để tách các electron khỏi nguyên tử. Chẳng hạn như công ion hóa nguyên tử đồng bằng 7,70 eV, thế nhưng để tách electron khỏi tinh thể đồng chỉ cần tốn 4,3 eV. Công tách electron khỏi tinh thể của chất được gọi là công thoát electron. Nếu vùng được lấp đầy một phần và có một loạt dải năng lượng tự do, thì dưới tác động của trường bên ngoài hay của nhiệt, các electron có khả năng di chuyển từ phân mức này của dải sang phân mức tự do khác.

Nếu các dải năng lượng trong tinh thể chứa đầy electron, thì các electron trong chúng không di chuyển được. Tinh thể nguyên tử chất cách điện hay chất bán dẫn được hình thành.

Sự phủ các vùng khác nhau, nhưng đều được lấp đầy trong tinh thể có thể tạo ra vùng lai được lấp đầy. Trong trường hợp này, cũng hình thành tinh thể nguyên tử cách điện hay bán dẫn. Ví dụ như sự tạo thành kim cương xảy ra nhờ các liên kết lai $2sp^3$. Trong vùng có

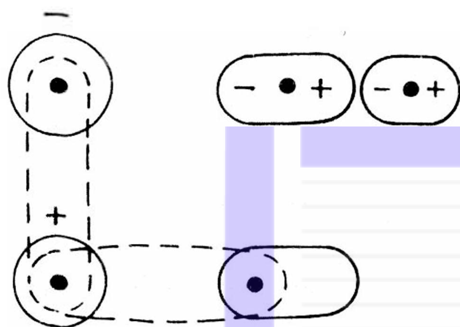
thể chứa 2. 4*n* electron. Ở kim cương, vùng được lấp đầy hoàn toàn. Vùng dẫn năng lượng tiếp theo thuộc vào mức thứ ba và bị ngăn cách khỏi vùng bằng hàng rào năng lượng tức vùng cấm 5,3 eV. Đại lượng này thực tế không khắc phục được, bởi vậy kim cương là chất cách điện. Ở các nguyên tố khác cùng phân nhóm (silic, gecmani, thiếc), độ rộng của vùng cấm giảm xuống đến 1,12; 0,78 và 0,1 eV tương ứng, nên dẫn đến sự phát sinh các tính bán dẫn ở chúng. Một trong những đặc điểm đáng chú ý là ở tất cả các kim loại chuyển tiếp đều có các hợp chất màu. Ta có thể giải thích sự phụ thuộc của màu vào sự có mặt các obitan *d* tự do ở mức gần ngoài cùng của nguyên tử kim loại như sau. Như ta đã biết, ở phân mức *d* có năm obitan (hình 8). Chúng có những vị trí khác nhau, nhưng hoàn toàn xác định trong không gian. Theo nguyên lý Pauli, trên mỗi obitan trong số năm obitan này có thể có hai electron. Đồng thời, nếu nguyên tử (hay ion) có năm electron hay ít hơn ở phân mức *d*, thì mỗi electron cố chiếm một obitan riêng biệt. Trong trường hợp này, năng lượng của chúng là bé nhất so với tất cả các năng lượng có thể. Nếu electron nhiều hơn năm, thì xảy ra sự cặp đôi kéo theo những quá trình chuyển electron. Năng lượng chuyển các electron như vậy tương ứng với các năng lượng của lượng tử ánh sáng trông thấy. Chính sự hấp thụ các lượng tử như vậy trong ánh sáng trắng của Mặt Trời quyết định màu của Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, Mn^{6+}, Mn^{7+} và các ion màu của những nguyên tố chuyển tiếp.

Những obitan electron bên trong được lấp đầy một nửa và ít hơn tạo khả năng dễ dàng cho sự chuyển electron.

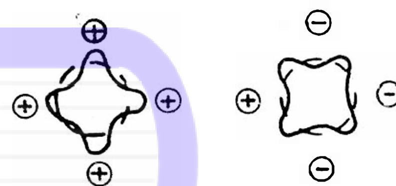
4.5. Nguyên tử như nhau - màu khác nhau

Trạng thái của ion trong dung dịch chịu ảnh hưởng ngoại trường của các phân tử dung môi. Trong các tinh thể chất rắn, nguyên tử hay ion chịu tác động của một số nguyên tử hay ion nằm gần nó nhất. Các nguyên tử và ion trong mạnglưới tinh thể liên tục gây ra những dao động. Khi ấy khoảng cách giữa các hạt kề nhau khi thì bé hơn, khi thì

lớn hơn khoảng cách cân bằng. Điều này gây ra sự tương tác khi thì mạnh hơn, khi thì yếu hơn giữa chúng với nhau, bởi vì các hạt nhân nguyên tử khi thì gần lại nhau, khi thì cách xa nhau. Tác động của những hạt ở gần đến nguyên tử hay ion làm phá vỡ sự phân bố điện tích dương và âm trong nó. Trong phân tử, xuất hiện hai cực (hình 20), nghĩa là xảy ra sự phân cực phân tử.



Hình 20. *Sự phân cực phân tử dưới tác dụng của các phân tử bên cạnh.*

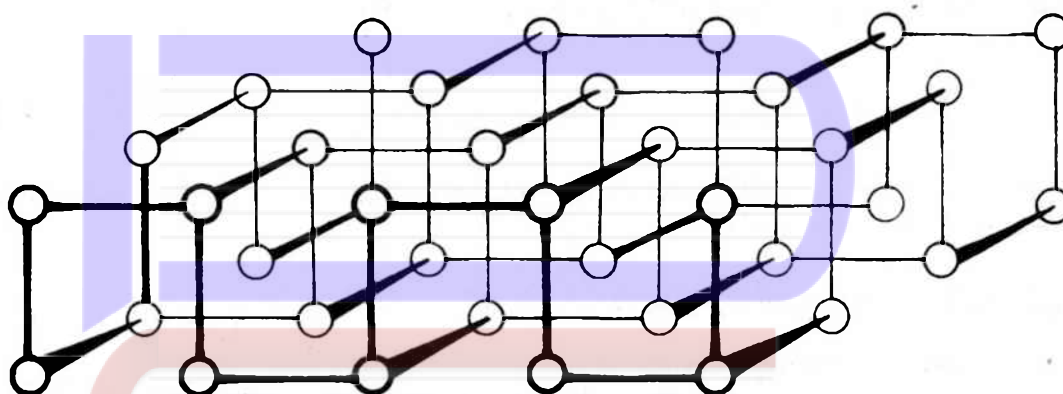


Hình 21. *Sự biến dạng nhiều phía.*

Nếu ảnh hưởng của hạt có cực đủ lớn, thì nguyên tử hay ion ở cạnh bắt đầu bị biến dạng, nghĩa là có sự phân bố luôn luôn không đồng đều mật độ electron xung quanh hạt nhân. Khi số hạt ở cạnh đủ nhiều, do đó nó chịu sự phân cực nhiều phía, dẫn đến sự biến dạng nhiều phía. Nó được trình bày dưới dạng khuếch đại trong hình 21. Những lực hút phụ sinh ra giữa các ion có ảnh hưởng đến tương tác của các nguyên tử tạo thành mạng lưới tinh thể. Ảnh hưởng này làm thay đổi màu của chất, nếu như chất tạo ra một số kiểu tinh thể.

Lưu huỳnh có thể có màu khác nhau, từ vàng sáng đến nâu sẫm, tùy thuộc vào chỗ nó có cấu trúc tinh thể như thế nào. Các dạng thù hình khác nhau của photpho: trắng, vàng, đỏ, nâu, tím, đen và một số màu khác (tổng cộng đến 11) có những tính chất vật lý và hóa học khác nhau. Bởi lẽ những tính chất này, cũng như là màu sắc đều phụ thuộc vào trạng thái electron. Cùng những nguyên tử như nhau, phân bố trong không gian một cách khác nhau có thể tạo ra một chất hoặc

là điện môi, hoặc là chất có tính dẫn điện. Cấu trúc của photpho đen dẫn điện kiểu ấy được nêu ra ở hình 22. Về tính chất thì nó giống than chì: về màu, độ rắn, độ bền ngoài không khí và một số dấu hiệu khác. Chỉ có một điều là photpho đen dẫn điện kém hơn than chì rất nhiều. Cacbon cũng là một ví dụ tiêu biểu về sự biến đổi màu và tính chất tùy thuộc vào cấu trúc thù hình. Đó có thể là kim cương trong suốt có các mặt lấp lánh và than chì mà ta có thể biến thành kim cương.

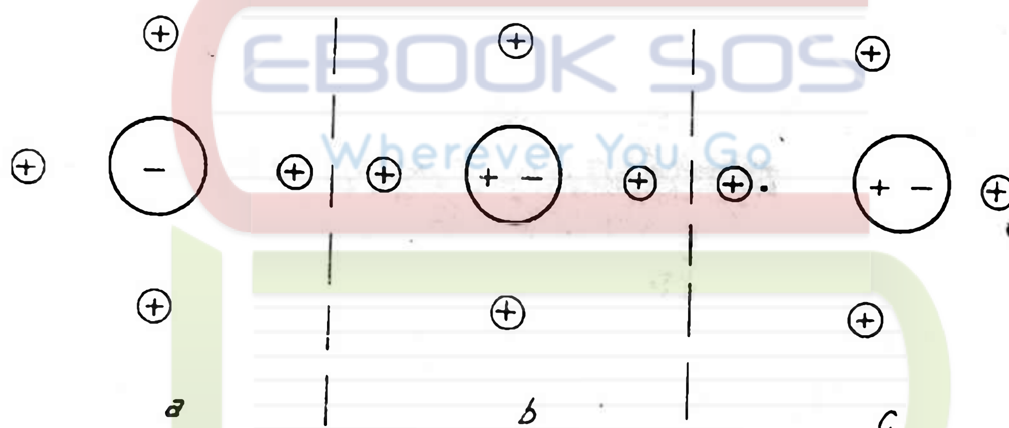


Hình 22. *Cấu trúc của photpho đen dẫn điện.*

Ta có thể giải thích sự thay đổi màu do sự biến đổi trạng thái electron gây nên và có liên quan với sự thay đổi cấu trúc bằng dao động trong tinh thể. Giả sử rằng các hạt trong tinh thể được cố định một cách bất động. Trong trường hợp như vậy thì hạt nào cũng chịu ảnh hưởng đối xứng hoàn toàn (hình 23, a). Sự biến dạng xuất hiện từ các hạt khác nhau ở gần nhau sẽ bù trừ cho nhau. Thế nhưng trong thực tế thì trong tinh thể không ngừng diễn ra những dao động. Trong những dao động ấy, khoảng cách giữa các hạt bị thay đổi và làm cho sự phân bố các điện tích thay đổi theo, tức gây ra sự phân cực (hình 23, b). Nếu tác dụng phân cực của các hạt lân cận và độ biến dạng riêng của các ion hay nguyên tử là đủ, thì điều đó sẽ ảnh hưởng đến trạng thái electron, làm cho chúng có thể tiếp nhận các lượng tử của ánh sáng trông thấy.

Nếu các dao động lớn hay được tăng cường bằng cách đun nóng chẳng hạn, thì sự biến dạng phát sinh làm tăng sức hút của các electron và tính chất dao động có quy luật bị phá vỡ (hình 23, c). Các hạt tiếp tục gần nhau hơn và điều ấy làm thay đổi cấu trúc tinh thể của chất. Do sự thay đổi ấy mà có thể là ion được bao gọn giữa những ion lân cận nằm sát nó hơn. Đôi khi còn thay đổi cả số lượng ion này nữa; một số trong các ion lân cận đã trở nên gần hơn (ba trong số bốn cation ở hình 23, c), còn những ion khác thì trở nên xa hơn so với trước đấy.

Ví dụ về sự tạo thành những hợp chất có màu khác nhau như vậy là dạng vàng và dạng da cam của chì oxit PbO. Dạng thứ nhất tương ứng với cấu hình hệ thoi, còn dạng thứ hai tương ứng với cấu hình tứ giác.



Hình 23. *Ảnh hưởng của sự phân cực đến vị trí của nguyên tử trong mạng lưới tinh thể.*

Ảnh hưởng của cấu trúc đến màu sắc còn thể hiện ở những hợp chất phức tạp hơn. Chẳng hạn như chì cromat $PbCrO_4$ có thể là vàng sẫm (mạng lưới tinh thể đơn tà), có thể là vàng sáng (cấu trúc hệ thoi). Do đó sự biến đổi cách sắp xếp không gian dẫn đến sự thay đổi màu cũng có thể xảy ra với một nhóm nhiều nguyên tử. Điều đó thể hiện trong chì cromat phân tử có sáu nguyên tử.

4.6. Phân tử không màu mà chất lại có màu

Nhưng dẫu sao, trong một số trường hợp, màu của cùng một chất phụ thuộc nói chung không phải vào cấu trúc. Nói cụ thể hơn là không phải vào mạng lưới tinh thể. Trong thiên nhiên, không có những chất mà cấu trúc đã hoàn thiện. Con người có ý sửa chữa "thiếu sót" này của thiên nhiên và tạo ra những tinh thể gần như lý tưởng. Thiếu những tinh thể như vậy thì không thể có quang học hiện đại. Tuy nhiên các tinh thể thiên nhiên lại có màu sắc và nhiều sắc thái đa dạng. Ta có thể thấy rõ điều này, nếu nhìn các tinh thể dù chỉ là những chất bình thường như muối ăn hay các loại cacbonat tìm thấy dưới đất.

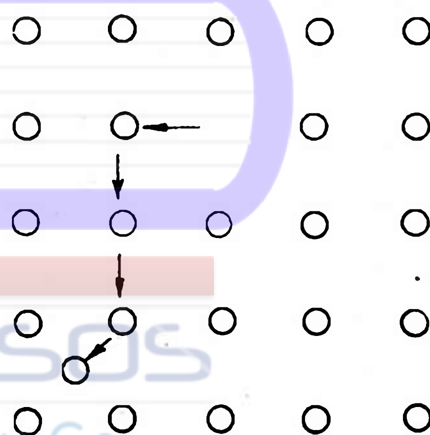
Ở các vùng ngoại ô thị trấn Velichki của Ba Lan có những công trường khai thác muối mỏ. Tại đấy, những hành lang rộng, những gian phòng lớn đồ sộ được đục sâu trong các vỉa muối mỏ chạy suốt thành một hàng dài hàng chục kilomet. Trong các hốc tường dọc hai bên hành lang, ta có thể thấy những hình người làm bằng muối và những tinh thể có hình dạng lạ kỳ. Được chiếu sáng lờ mờ, chúng gây cho ta một ấn tượng kỳ ảo. Đôi khi chúng có màu chàm hay màu tím. Do đâu mà trong cái khối muối không màu khổng lồ này lại có màu sắc như vậy?

Màu của những tinh thể cấu tạo từ những ion hay nguyên tử không màu xuất hiện là do sự phá vỡ tính chất lý tưởng của mạng lưới tinh thể. Có một số kiểu không hoàn thiện.

Một là do sự phân bố không đúng của các nguyên tử tạo nên mạng lưới tinh thể (hình 24). Các nguyên tử không có mặt ở nơi mà chúng cần phải có nghĩa là tại các nút mạng lưới tinh thể; làm sinh ra những chỗ trống gọi là chỗ khuyết. Các nguyên tử đã bị dịch chuyển có thể xuất hiện các khoảng giữa những nguyên tử, vẫn giữ nguyên vị trí bình thường của mình. Trong những điểm không hoàn thiện của tinh thể có cả những phá hủy lớn về thứ tự. Đa số các vật thể kết tinh có cấu tạo khảm lát hay cấu tạo khối. Giữa các khối (các

hạt) như thế, sự phân bố đúng trong nhiều trường hợp đã bị phá hủy. Kích thước của các khối thường là từ 1000 đến 10 000 đường kính nguyên tử ($10\,000.10^{-8}$cm = 10^{-4}cm = 0,001mm), còn ở các ranh giới của chúng thì hình thành một miền sắp xếp không đúng các nguyên tử. Những sự không hoàn thiện như vậy quyết định sự có mặt các trung tâm màu[1] trong tinh thể, bởi vì tại những chỗ này xảy ra sự phá hủy tương tác bình thường giữa trường điện từ, tạo nên bởi ion và electron, với dòng lượng tử điện từ đập vào. Kiểu hợp chất màu như vậy phổ biến rộng rãi trong thiên nhiên.

Hai là màu của các chất không màu được quyết định bởi sự có mặt các nguyên tử của những nguyên tố lạ và các tạp chất ngẫu nhiên. Các nguyên tử khác loại có thể phân tán trong toàn tinh thể hay nhóm họp lại với nhau. Trong hai trường hợp, chúng đều làm sai lệch mạng lưới tinh thể. Màu chàm hay tím của muối mỏ không màu xuất hiện là do sự giải phóng ra natri kim loại dưới ảnh hưởng của tia phóng xạ. Đôi khi ngoài natri clorua, trong muối mỏ còn chứa các hạt của những muối khác làm phá hủy cấu trúc giống như là natri kim loại.



Hình 24. *Các khuyết tật của cấu trúc tinh thể: sự hình thành chỗ khuyết và sự xuất hiện nguyên tử giữa các nút mạng lưới nguyên tử.*

Mới đây đề tổng trình diễn nhạc nhẹ, người ta đã khánh thành động Tân Aphôn rộng đến mức kinh ngạc. Trong các gian phòng cao đến 100m, từ trần rủ xuống những thạch nhũ rất to. Đối lại chúng, từ đáy động lại nhô lên những thạch nhũ như hình những cây trụ. Thỉnh thoảng các thạch nhũ trên và dưới liền với nhau tạo ra những cây cột có hình dạng kỳ quặc trang trí trong các gian phòng, giống như trang trí trong các lâu đài dưới đất của Bà chủ núi Đồng trong chuyện cổ

(1) Chúng thường có hai kiểu: tâm F và tâm V.

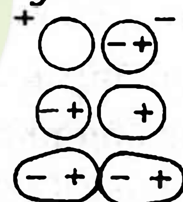
tích của P.P. Bajov, ánh lên những màu sắc rực rỡ. Do đâu mà có được những màu sắc kỳ ảo như vậy? Bởi lẽ cấu phần cơ bản của các thạch nhũ đó là canxit, một trong hai dạng tinh thể không màu của canxi cacbonat $CaCO_3$. Màu của các tinh thể có được là do sự thâm nhập của các phân tử và các ion lạ mà một bộ phận trong chúng có màu riêng. Các ion, nguyên tử natri và kali tạo cho những trang trí dưới đất có sắc lam, chàm hay tím; rubiđi và xesi tạo ra sắc đỏ hay da cam. Những tổ hợp khác nhau của các nguyên tố này tạo ra toàn bộ những sắc thái đa dạng của các tinh thể tạo thành thạch nhũ.

4.7. Màu của các phân tử phân cực

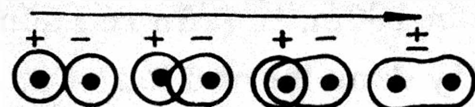
Khi các cation rơi vào trường tác dụng của các anion thì phát sinh ảnh hưởng qua lại (hình 25). Kết quả ảnh hưởng tùy thuộc vào khả năng biến dạng các lớp vỏ electron của ion. Khả năng này được quyết định bởi bản chất của ion và lực mà ion có thể tác động lên các lớp vỏ của các ion lân cận. Thường thường những ion có bán kính bé và điện tích dương lớn bị biến dạng ít: trong trường hợp như vậy, hạt nhân hút rất chặt các electron. Độ biến dạng và sự phân cực gắn liền với nó cũng không lớn cả trong trường hợp nếu lớp vỏ electron ngoài cùng của các ion tương tự như lớp vỏ của khí hiếm nghĩa là nó đã được lấp đầy electron.

Nếu phân tử gồm những ion có các lớp vỏ electron đã được lấp đầy (MgO, ZnS), thì khả năng chuyển electron thực tế là không có, bởi vì giản đơn mà nói thì nó không biết chuyển đi đâu. Khi ấy trong toàn bộ phổ của ánh sáng trông thấy phân tử không chuộng bất kỳ một vùng nào. Những phân tử như vậy không có màu. Trong dung dịch, chúng không có màu, còn ở trạng thái

a) Sơ đồ phân cực bổ sung



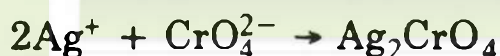
b) Sự tăng cường biến dạng lẫn nhau của các ion



Hình 25. *Sự phát sinh hiệu ứng phân cực (a) và sự tăng cường (b) biến dạng lẫn nhau của các ion*

rắn thì chúng có màu trắng. Những chất màu như vậy là kẽm oxit, magie oxit, kẽm photphat và sunfua, bari sunfat. Như ta thấy, đó là tất cả các hợp chất của những nguyên tố thuộc nhóm II của hệ thống tuần hoàn có các lớp vỏ electron bên trong được lấp đầy hoàn toàn.

Những hợp chất tương tự có thể dùng trực tiếp làm chất màu vô cơ. Để làm chất màu người ta dùng những hợp chất riêng lẻ như bột trắng là kẽm oxit hay titan (IV) oxit; bột đen-than muội là một trong các dạng thù hình của cacbon. Màu chỉ có thể xuất hiện trong trường hợp, nếu cation có các phân mức lấp đầy electron liên kết với một anion có khả năng phân cực lớn, ví dụ như với các ion halogen nặng như Br^- hay I^-, với một số anion chứa oxi PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} và với một loạt anion khác. Các muối và oxit của các kim loại có những nguyên tử với các lớp vỏ không được lấp đầy đa phần là có màu. Các ion kim loại có màu gần như màu chúng có trong dung dịch nước: Cu^{2+} - màu lam, Cr^{3+} - màu lục, v.v. Có nhiều anion có khả năng làm cho các ion có màu, đặc biệt nếu đó là các ion của những kim loại thuộc các phân nhóm phụ. Ví dụ như anion màu vàng CrO_4^{2-} ảnh hưởng đến cation bạc không màu Ag^+, tới mức là từ phản ứng:



$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$$

tạo ra kết tủa bạc cromat màu đỏ. Cũng trong phản ứng tương tự, ion thủy ngân không màu Hg^{2+} tạo ra hợp chất $HgCrO_4$ màu da cam. Tuy nhiên, ion chì - một kim loại thuộc phân nhóm chính của nhóm IV, khi hóa hợp với CrO_4^{2-}, vẫn giữ nguyên màu vàng của chì cromat $PbCrO_4$.

Ảnh hưởng qua lại của các cation và anion cho phép thay đổi các sắc thái màu.

Vì vậy người ta thường hay dùng các hợp chất có thành phần thay đổi: vàng crom là hỗn hợp crom và chì sunfat $PbCrO_4.nPbSO_4$, lục ngọc là crom hiđroxit có thành phần thay đổi $Cr_2O_3.nH_2O$ (n = 1,5 ÷ 2,5), coban tím sáng và tím là các coban photphat bị hiđrat hóa $Co_3(PO_4)_2.8H_2O$ hay $CoNH_4PO_4$.

Như vậy màu của phân tử phân cực phụ thuộc vào sự có mặt các phân mức electron tự do ở cation vào khả năng phân cực anion của cation và vào khả năng phân cực của anion này.

4.8. Mối liên hệ giữa màu của chất với vị trí của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn

Trong phần hai của quyển sách đã trình bày khá tỉ mỉ sự phân loại các nguyên tố trên cơ sở trạng thái năng lượng của những electron có khả năng tham gia vào việc tạo thành các liên kết hóa học.

Chúng ta nhớ rằng có những nguyên tố *s*, *p*, *d* và *f*. Mỗi kiểu nguyên tố này có những đặc điểm riêng trong việc tạo thành hợp chất. Các sản phẩm hình thành không phải lúc nào cũng có màu; trong một số trường hợp chúng không màu hay có màu trắng.

Không có màu là những chất vô cơ mà các phân tử của chúng được tạo thành bởi những nguyên tố *s*, *p* và chúng có những ion với các lớp vỏ electron được lấp đầy: các cation của những kim loại kiềm và kiềm thổ, các anion của những nguyên tố không kim loại thuộc ba chu kỳ đầu. Chúng gồm những hợp chất (chủ yếu là các oxit) của những nguyên tố mà trong hệ thống tuần hoàn D.I. Menđeleev được phân bố tại ranh giới quy ước kim loại - không kim loại: antimon, bitmut, chì, nhôm. Trong số các phân nhóm phụ, có màu trắng là những hợp chất của các nguyên tố thuộc nhóm IV (các kim loại chuyển tiếp): titan và ziconi. Ziconi là một nguyên tố có tính kim loại hơn titan, chỉ tham gia vào thành phần của chất dưới dạng cation Zr^{4+}, còn titan thì vừa là cation, vừa là trong thành phần anion. Các muối của axit titanic được dùng rộng rãi làm chất màu trắng như các titanat magie, canxi, bari và một số nguyên tố khác. Thành phần của các hợp chất này có đặc điểm là không thể chuyển electron ở oxi và các cation của những nguyên tố thuộc nhóm II từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích, bởi vì không có những obitan tự do, để cho các electron đã dự trữ được năng lượng lấy từ lượng tử ánh sáng có thể chuyển sang. Ở titan và ziconi, sự khác nhau về năng lượng giữa

các phân mức đã lấp đầy và các phân mức trống quá lớn. Các lượng tử của ánh sáng trông thấy không đủ năng lượng để kích thích các electron.

Đa số trường hợp các ion có những lớp vỏ chưa hoàn chỉnh tạo ra những hợp chất có màu. Đồng thời, nếu anion không có khả năng phân cực mạnh, thì màu của chất được quyết định bởi cation và tương ứng với màu của cation trong dung dịch nước: của sắt - màu vàng, của đồng - màu lam, v.v...

Ở các nguyên tố *d* thuộc chu kỳ 4, màu của các hợp chất được quyết định bởi các bước chuyển electron từ obitan *d* này sang obitan *d* khác và sự chuyển điện tích sang ion kim loại. Hút các electron từ các obitan của anion sang các obitan trống ở các nguyên tử của mình, các cation crom, mangan, sắt, coban, niken và một số kim loại khác tạo cho tất cả các hợp chất của chúng có một màu tương ứng. Điều này cũng giải thích màu của một số oxit của những nguyên tố (kim loại) có tính chất chuyển tiếp.

Tuy nhiên cần phải thấy rằng khả năng của một bước chuyển nào đó được quyết định bởi ảnh hưởng của những nguyên tử mà nguyên tử của nguyên tố *d* phải tiếp xúc. Năm obitan *d* chiếm trong phân tử một vị trí có phần khác hơn so với trong nguyên tử tự do. Sự khác nhau về năng lượng của các obitan này tương ứng với năng lượng của các lượng tử thuộc miền trông thấy của bức xạ điện từ và quyết định màu của chất chứa các ion Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{4+}, Mn^{7+}. Màu của một số chất như sắt (III) oxit Fe_2O_3 và sắt (III) hiđroxit $Fe(OH)_3$, được quyết định cùng một lúc bởi hai yếu tố: các bước chuyển electron từ obitan *d* này sang obitan *d* khác và sự chuyển điện tích từ anion sang cation.

Các thế chuyển điện tích phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử, giữa các ion và giữa các hạt nhân. Do đó trong các hợp chất của các nguyên tố *d*, độ biến dạng của cation và anion đóng một vai trò to lớn.

Những nguyên tố thuộc các chu kỳ lớn được xếp ở phía dưới các nhóm nguyên tố bị biến dạng dễ dàng. Đặc biệt, nếu chúng có nhiều lớp bên trong không được lấp đầy hay có những lớp 18 electron. Điều này xảy ra với các cation kim loại, cũng như với các anion không kim loại. Ảnh hưởng qua lại của các ion chì Pb^{2+} và iot I^- có thể là một ví dụ xác nhận tình trạng này. Cả hai ion trong dung dịch nước đều không màu và dung dịch chì iođua cũng không có màu.

Nhưng khi kết tủa của hợp chất này bắt đầu thoát khỏi dung dịch thì các ion nằm sát lại nhau và xuất hiện kết tủa màu vàng đẹp mắt của các tinh thể PbI_2. Ở đây cả cation lẫn anion đều dễ biến dạng và xảy ra sự phân cực lẫn nhau. Nếu ion làm biến dạng mạnh lớp vỏ của ion bên cạnh thì người ta nói nó có tác dụng phân cực mạnh.

Sự tăng bán kính ion và giảm điện tích dương của hạt nhân tạo điều kiện để tăng độ biến dạng. Bởi vì các đại lượng này được biết trước trên cơ sở định luật tuần hoàn D.I. Mendeleev, nên về nguyên tắc, ta có thể dự đoán sự có màu ở một hợp chất nào đó được tạo thành bởi những anion và cation cụ thể. Có sự phát sinh màu ở oxit của nguyên tố và không có màu ở florua là vì ion oxi bị phân cực dễ hơn so với ion flo, bởi lẽ flo có điện tích hạt nhân dương bé hơn và có bán kính lớn hơn. Các anion lưu huỳnh bị biến dạng còn dễ hơn, bởi vì lưu huỳnh có nhiều lớp electron bên trong hơn và có các obitan *d* (thực sự hoàn toàn trống) mà nó sẽ sử dụng khi tạo thành các liên kết hóa học. Tuy nhiên các cation kẽm Zn^{2+}, nhôm Al^{3+}, và silic Si^{4+} lại không có khả năng biến dạng mặc dù bán kính khá lớn, bởi vì điện tích ion của chúng lớn.

4.9. Các ion có màu sắc khác nhau của một kim loại

Ta biết rằng màu của đa số hợp chất vô cơ được quyết định bởi trạng thái oxi hóa của những ion trong hợp chất. Điều này được sử dụng rộng rãi trong hóa phân tích. Khả năng thay đổi màu được quyết định bởi trạng thái khác nhau của các electron tùy theo mức oxi hóa, cũng như bởi sự thay đổi tác dụng phân cực của những ion này.

Các ion mangan Mn^{2+} không có màu trong dung dịch nước. Việc đẩy hai electron khỏi obitan 4*s* không ảnh hưởng nhiều đến trạng thái của các electron *d* bên trong, mà ở mangan chúng có đúng bằng năm và mỗi electron đó chiếm một trong năm trạng thái có thể. Tuy nhiên, những mức oxi hóa cao hơn đã ảnh hưởng nhiều đến các electron này.

Các tinh thể $MnSO_4$ hay $MnCO_3$ không có màu (đôi khi $MnCO_3$ có màu hồng sáng), nhưng oxit MnO có màu lục sẫm, $MnCl_2$ và $Mn(NO_3)_2$ có màu hồng. Nếu nồng độ mangan trong nước biển tăng lên, thì sẽ ảnh hưởng đến sự hình thành san hô, xà cừ và ngọc trai. Ở Nhật Bản có những đồn điền dưới nước chuyên nuôi những con ngọc trai thân mềm có hai mảnh vỏ. Ở mặt vỏ bên trong của những sinh vật này hình thành lớp aragonit hình phiến là một trong các dạng tinh thể của canxi cacbonat (dạng khác là canxit, chúng ta đã nói đến khi trình bày về thạch nhũ). Nếu ion mangan xâm nhập vào các lớp này thì các lớp bắt đầu có sắc hồng và tạo ra ngọc trai hồng. Các ion khác xâm nhập vào sẽ tạo ra sắc vàng nhạt, và thỉnh thoảng ngọc trai còn có cả màu đen. Bởi vì về thành phần thì ngọc trai là canxi cacbonat, nên ngọc trai còn có thể hình thành trong các hang động. Trong các hang động ở Tân Aphôn loại ngọc trai như vậy đã được tìm thấy với một lượng khá nhiều.

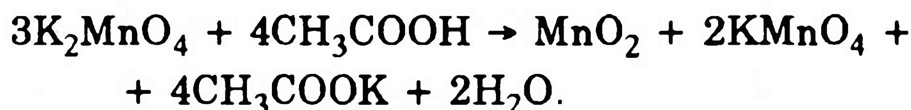
Mức oxi hóa +3 của mangan tương ứng với màu nâu của Mn_2O_3 hay màu nâu đen của Mn_3O_4. Thật ra hợp chất thứ hai này chẳng những chỉ chứa Mn^{3+}, mà còn chứa Mn^{4+} và chính ion này làm cho màu đậm hơn. Ở điều kiện bình thường, MnO_2 là những tinh thể đen. Ion Mn^{6+} chỉ có thể có trong thành phần của anion MnO_4^{2-} có màu lục. Axit H_2MnO_4 tương ứng với anion này không hình thành ở dạng tự do, mà được tạo thành từ các muối khi axit hóa các dung dịch manganat:



$$K_2MnO_4 + 2CH_3COOH \rightarrow H_2MnO_4 + 2CH_3COOK,$$

nó tự phân hủy thành MnO_2 có màu nâu sẫm và kali pemanganat

$KMnO_4$:



$$3K_2MnO_4 + 4CH_3COOH \rightarrow MnO_2 + 2KMnO_4 + 4CH_3COOK + 2H_2O.$$

Anion MnO_4^-, trong đó mức oxi hóa của mangan là cao chất +7, tương ứng với màu tím huyết dụ. Chắc chắn là ai cũng đã nhìn thấy nó, đó là màu của dung dịch "thuốc tím".

Màu sắc đa dạng của các hợp chất mangan ở các mức oxi hóa khác nhau và sự kết hợp đồng thời của chúng trong dung dịch đã cho phép C. Scheele(1) gọi K_2MnO_4 là con tắc kè khoáng vật. Năm 1774, Scheele đã điều chế được kali manganat bằng cách nấu chảy:



$$MnO_2 + 2KOH + KNO_3 \rightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$

Sản phẩm của phản ứng tạo với nước một dung dịch màu lục, nhưng khi để ngoài không khí (dưới tác dụng của oxi) dần dần biến thành mới đầu là màu chàm, sau đó là màu tím và cuối cùng thành màu huyết dụ (màu của MnO_4^-).

Màu sắc khác nhau như vậy là do sự biến đổi tính chất của các ion mangan. Mức oxi hóa càng cao, tác dụng phân cực của mangan càng lớn. Dẫn đến Mn^{6+} và Mn^{7+} trở thành một trong số những chất oxi hóa mạnh. Trong nước, chúng lấy các ion oxi, tạo ra xung quanh chúng một vòng đai gồm bốn ion O^{-2}. Sự khác nhau về trạng thái của chỉ một electron quyết định màu là lục hay là tím huyết dụ và các khả năng oxi hóa nữa.

Với ion crom cũng xảy ra hiện tượng như vậy. Ion crom Cr^{2+} hiđrat hóa có màu lam. Đây là một trong số những chất khử mạnh nhất. Nó không bền cả trong dung dịch, lẫn trong chất rắn. Một trong số những hợp chất tương đối bền của nó (khi không có không khí) là axetat $Cr(CH_3COO)_2$. Tác dụng phân cực của ion Cr^{2+} làm cho axetat có màu đỏ. Ion Cr^{2+} có xu hướng chuyển thành Cr^{3+}, ion này trong dung dịch đã có màu khác đi - màu lục, và một số hợp chất của nó lại có màu tím (ví dụ như $CrCl_3$). Oxi hóa bằng natri peoxit, có thể

(1) Ông nổi tiếng là người đầu tiên đã tìm ra nitơ trong không khí.

chuyển crom sang mức oxi hóa cao nhất của nó +6:

$$2NaCrO_2 + 3Na_2O_2 + 2H_2O = 2Na_2CrO_4 + 4NaOH$$

lục nhạt vàng

Ion Cr^{6+} này có thể tham gia vào thành phần ion của hai axit: axit cromic H_2CrO_4 và axit đicromic $H_2Cr_2O_7$. Mỗi axit này có một màu riêng: axit đầu có màu vàng, còn axit thứ hai có màu da cam, ta có thể chuyển dạng này sang dạng kia bằng cách thêm axit hay kiềm vào:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + Cr_2O_7^{2-}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

Đương nhiên crom ở mức oxi hóa cao nhất là chất oxi hóa mạnh:

$$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 4H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3CHO +$$

$$+ Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Mức oxi hóa được quyết định bởi trạng thái của các electron hóa trị. Mỗi mức oxi hóa ứng với một màu riêng và một tính chất riêng. Từ ion +2 không bền, màu lam, có tính khử đến Cr^{6+} là chất oxi hóa là cả một dãy màu liên tục. Sự thay đổi tính chất của ion và sự biến màu có cùng một cơ sở là trạng thái xác định của electron. Sự chuyển từ mức oxi hóa này đến mức oxi hóa kia làm cho hệ thống electron của ion nhạy cảm với những lượng tử ánh sáng có năng lượng hoàn toàn xác định, tương ứng với độ khác nhau của các phân mức năng lượng *d*. Màu sắc đa dạng của các trạng thái ion của cùng một nguyên tố chứng tỏ rằng sự khác nhau này khá tinh tế.

Ở các nguyên tố chuyển tiếp khác cũng có những dãy màu tương tự. Để minh họa, chúng ta hãy xét sự đổi màu của các hợp chất rắn - các oxit và dung dịch của các vanađi halogenua (bảng 4).

Sự biến đổi màu của các dung dịch theo mức oxi hóa cũng là thuộc tính của các nguyên tố không kim loại. Chẳng hạn như iot ở trạng thái rắn có màu tím. Trong axit sunfuric 100% dung dịch iot có màu hồng, nó ứng với ion phức I_3^+. Ion phức này gồm phân tử iot và cation I^+ được phân tử hấp phụ. Khi cho chất oxi hóa vào:



$$2I_3^+ + HIO_3 + 8H_2SO_4 = 7I^+ + 3H_3O^+ + 8HSO_4^-$$

dung dịch gồm chủ yếu có ion I^+ trở thành có màu chàm sẫm.

Bảng 4. **Dãy màu của các hợp chất vanađi có mức oxi hóa khác nhau**

Mức oxi hóa	Chất rắn ở dạng bột		Dung dịch	
	Công thức của hợp chất	Màu	Công thức của hợp chất	Màu
V^{+1}	V_2O	Xám sáng	-	-
V^{+2}	VO	Xám	VCl_2 VBr_2 VI_2	Lục Nâu Đỏ
V^{+3}	V_2O_3	Đen	VCl_3 VBr_3 VI_3	Tím Đen Đen
V^{+4}	VO_2	Chàm sẫm	VCl_4 VI_4	Nâu đỏ Đỏ
V^{+5}	V_2O_5	Da cam	HVO_3	Vàng nhạt

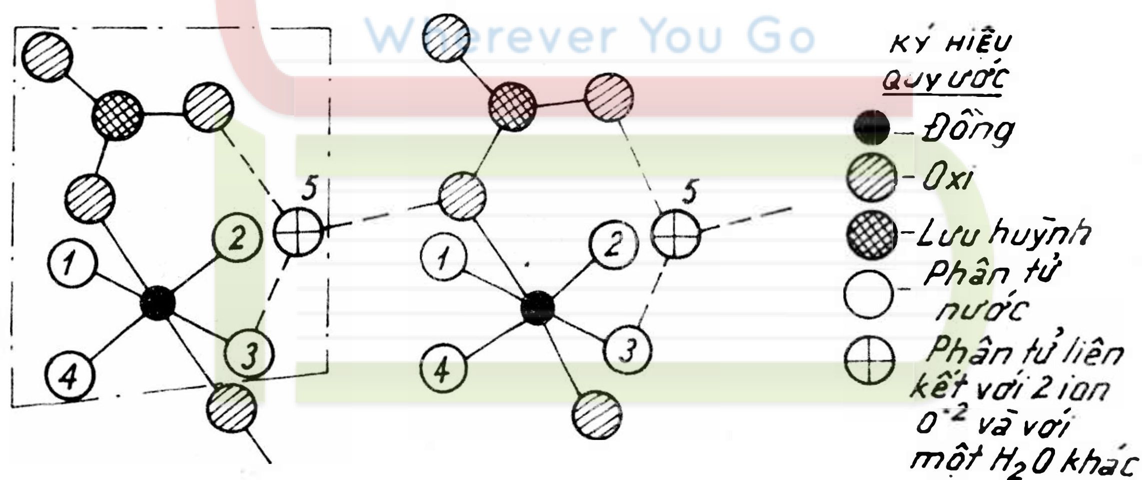
4.10. Môi truờng tác động đến màu sắc

Các cation và anion trong dung dịch được bao quanh bởi một lớp dung môi. Lớp phân tử tiếp giáp trực tiếp với ion được gọi là lớp sonvat (lấy từ tiếng solver - có nghĩa là làm tan). Khó mà xác định được số phân tử tham gia vào lớp này. Thế nhưng chúng ta lại cần biết hiệu ứng của sự sonvat hóa.

Trong dung dịch, các ion có thể tác động chẳng những đến nhau, mà còn đến các phân tử dung môi bao quanh chúng, và rồi các phân

tử này cũng lại tác động đến các ion. Khi hòa tan và do sonvat hóa, màu sẽ phát sinh ở ion trước đó không màu. Ví dụ như CuF_2 và $CuSO_4$ khan có màu trắng, còn các dung dịch của chúng thì lại có màu lam. Đó là màu của ion đồng bị hiđrat hóa. Vây quanh sát nó ít nhất là sáu phân tử nước. Bốn phân tử liên kết chặt chẽ với nó, còn hai phân tử nữa liên kết yếu. Sự thay thế các ion F^- và SO_4^{2-} khó biến dạng nằm quanh ion bằng các phân tử nước dễ phân cực dẫn đến sự xuất hiện màu. Khi loại nước đi (bằng cách làm bay hơi chẳng hạn), thì xuất hiện những hiđrat tinh thể có cùng màu. Bởi lẽ trong các hiđrat tinh thể đó có chứa các phân tử nước. Chẳng hạn như trong hiđrat tinh thể đồng sunfat $CuSO_4.5H_2O$, bốn trong số năm phân tử được phân bố xung quanh ion đồng, còn phân tử thứ năm thì chiếm vị trí trung gian, vừa liên kết với Cu^{2+}, vừa liên kết với nhóm SO_4^{2-} (hình 26).

Khi thay phân tử nước bằng amoniac thì màu đậm hơn. Các phân



Hình 26. *Sơ đồ cấu tạo hiđrat tinh thể đồng sunfat.*
Trong khung là một phân tử $CuSO_4 . 5H_2O$. Đường gạch gạch có nghĩa là phân tử H_2O liên kết với hai ion oxi và một phân tử nước khác.

tử amoniac dễ bị biến dạng hơn và cường độ màu tăng lên. Khi đó cần phải tính rằng cation Cu^{2+} tương tác với amoniac một cách chặt chẽ hơn tạo ra ion phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Phản ứng thông dụng đối với các

rượu nhiều chức cũng dựa trên sự tăng cường độ màu của Cu^{2+}. Kết tủa màu lam $Cu(OH)_2$ chuyển thành màu chàm đậm khi tạo thành đồng glixerat. Phân tử hữu cơ bị biến dạng dễ dàng dưới tác dụng của ion đồng. Về phía đồng thì sự biến dạng hiển nhiên là có ảnh hưởng đến độ bền của một trong số các electron *d* của đồng. Nó trở nên có khả năng hấp thụ những lượng tử sóng dài và chuyển sang trạng thái kích thích. Nếu anion dễ biến dạng bị đẩy khỏi vành đai cation bởi phần tử ít phân cực hơn thì màu có thể hoàn toàn biết mất. Ví dụ như PbI_2 ở trạng thái rắn có màu vàng, còn trong dung dịch thì không màu. Khi hòa tan và phân ly tiếp theo, ion I^- bao quanh chì trong hợp chất rắn được thay thế bằng các phân tử nước khó biến dạng hơn. Mà một khi không có biến dạng thì màu cũng biến đi.

Sự thay dung môi này bằng một dung môi khác có thể ảnh hưởng đến màu của hợp chất mạnh hơn so với chỉ có sự hòa tan. Dung dịch màu chàm $CoCl_2$ trong rượu etylic trở thành màu hồng khi pha loãng bằng nước. Thay cho màu lam thông thường của các ion đồng bị hiđrat hóa, màu lục xuất hiện khi ta hòa tan bột muối khan màu trắng $CuCl_2$ không phải trong nước, mà trong rượu etylic.

Nguyên nhân biến đổi màu là độ biến dạng khác nhau của các phân tử dung môi và các cation chịu tác dụng phân cực của các phân tử nước và etanol. Những electron linh động dễ bị kích thích, có khả năng hấp thụ những lượng tử khác hơn của ánh sáng trông thấy. Ion coban trong nước bị phân cực ít hơn và các electron (màu) của nó đòi hỏi những tia ngắn hơn. Nó cho đi qua hay phản xạ những tia sóng dài, vì vậy mà dung dịch nước của nó có màu hồng. Trong dung dịch rượu của đồng, phần tia chàm giảm xuống trong các tia phản xạ, và dung dịch rượu trở thành có màu lục. Khi thay dung môi, màu thậm chí còn có thể biến mất hoàn toàn. Ion màu như một vật tàng hình: màu vàng của PbI_2 trong nước biến mất. Màu biến đi là do chất bị phân ly thành những ion riêng biệt không màu, khi ở chung trong kết tủa thì chúng lại tạo ra màu. Hiện tượng tương tự cũng diễn ra với

các phân tử đime Al_2Cl_6; chúng có màu chàm trong etanol và mất màu trong nước, bởi vì khi phân ly, nước ngăn cách các cation Al^{3+} và các anion Cl^- khỏi nhau.

Đôi khi màu biến đi mà chất thì vẫn không phân ly thành ion.

Muối thủy ngân iođua HgI_2 có màu đỏ sáng trở nên hoàn toàn không màu khi hòa tan trong ete. Các nhà nghiên cứu chuyên môn xác định rằng các phân tử nằm trong dung dịch ở dạng không phân ly. Nguyên nhân mất màu, như người ta giả định, là sự giảm độ biến dạng của các ion. Trong ete hình thành những phức sonvat kiểu $[HgI_2(ete)_x]$. Số hạt (ion, phân tử) chịu tác dụng phân cực của cation Hg^{2+} tăng lên: bởi lẽ ngoài hai ion I^- dễ bị biến dạng, còn xuất hiện một số phân tử ete. Trường lực của cation bị chia nhỏ giữa các hạt. Tác dụng của nó không còn đủ để làm tất cả các hạt phân cực ngay trong một lúc. Độ biến dạng của mỗi một hạt là bé, còn ở các anion I^- thì nó trở nên bé hơn nhiều so với ở trạng thái rắn. Hệ quả của sự thay đổi tương tác như vậy là sự mất màu. Chỉ cần giảm một nửa tác dụng của cation thủy ngân hai điện tích đối với anion iot để cho sự biến dạng của chúng giảm xuống đến mức phân tử trở nên không màu, thậm chí nếu như khi đó kích thước của nó có tăng lên đi nữa. Đây chính là hiện tượng khi ta đổ vào kết tủa màu rực rỡ PbI_2 hay HgI_2 một lượng dư dung dịch kali iođua. Các ion $[PbI_4]^{2-}$ và $[HgI_4]^{2-}$ đều không có màu trong ánh sáng trông thấy.

Ta biết rằng iot tinh thể thực tế là không tan trong nước. Trong H_2SO_4 100% nó tạo ra dung dịch màu hồng, còn trong oleum 30% thì dung dịch iot 0,5M có màu nâu như trong rượu etylic. Các dung môi làm thay đổi trạng thái của các phân tử và ion. Trong môi trường axit sunfuric đặc, hình thành những ion phức và ion đơn: I_3^+ màu hồng, I^+ màu chàm, I_5^+ màu chàm.

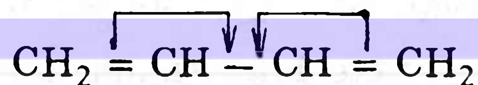
4.11. Cơ sở thuyết cấu tạo màu của phân tử hữu cơ

Ý định gắn liền màu của hợp chất hữu cơ với cấu trúc của nó đã có từ lâu. Khoảng một trăm năm trước đây, người ta đã đưa ra một

thuyết đầu tiên gắn liền màu với sự có mặt trong phân tử hợp chất những nhóm nguyên tử nhất định.

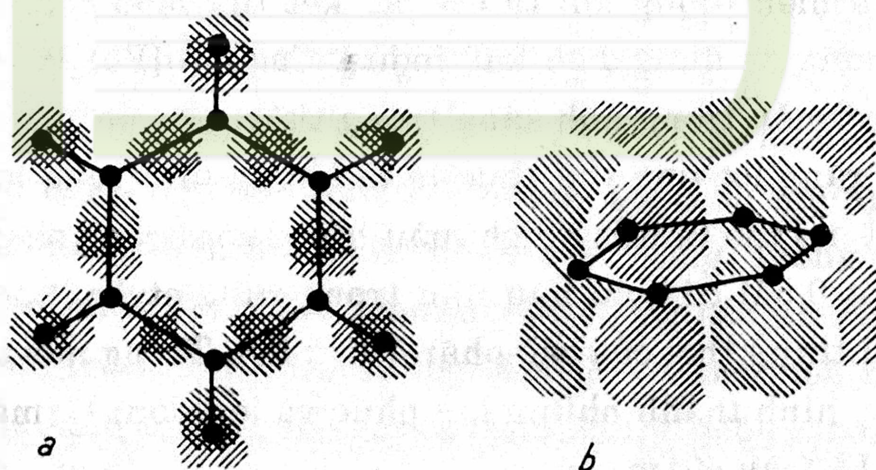
Có ý nghĩa đặc biệt đối với cấu trúc của hợp chất có màu là mạch nguyên tử C liên kết với nhau bằng những liên kết đôi và đơn xen kẽ nhau: - CH=CH - CH=CH - , v.v...

Trong những mạch như vậy, có sự xuất hiện hiệu ứng liên hợp. Dường như xảy ra sự san bằng các liên kết đôi và liên kết đơn:



Sự che phủ của các obitan có các electron π có khả năng tạo ra một liên kết dường như là bổ sung giữa những nguyên tử cacbon đã hóa hợp với nhau bằng liên kết đơn; tất cả các nguyên tử đều được bao trùm bởi những obitan phân tử thống nhất. Electron có khả năng di chuyển trong toàn bộ phân tử nói chung.

Chúng ta bắt gặp hiệu ứng liên hợp tương tự, khi nghiên cứu tính chất của benzen, ở đây ta không thể phân biệt đâu là liên kết đôi, đâu là liên kết đơn; trong phân tử C_6H_6 cũng không có liên kết đơn và liên kết đôi riêng biệt, tất cả các liên kết đều như nhau (hình 27).



Hình 27. *Cấu tạo electron của phân tử benzen:*
a - liên kết σ; b- liên kết π.

Tuy nhiên sự tạo thành liên kết π không định vị như vậy làm hạn chế cấu tạo của phân tử: để cho các obitan electron có thể che phủ nhau, các nguyên tử trong phân tử phải nằm ít nhất là gần như trong cùng một mặt phẳng.

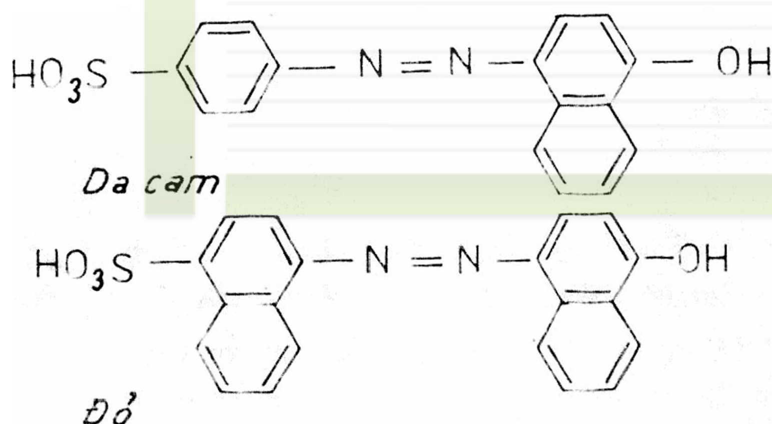
Trước khi phát minh ra những quy luật cấu tạo electron và sự biến đổi của nó khi phân tử chất tương tác với tia sáng, bằng thí nghiệm, người ta cũng đã thấy được điều quan trọng nhất trong ảnh hưởng của các phần cấu trúc phân tử đến màu của hợp chất. Chẳng hạn người ta đã thấy sự kéo dài mạch của các liên kết đôi liên hợp dẫn đến sự chuyển từ không màu hay màu nhạt đến các màu sẫm:

C_6H_5 - (CH = CH) - C_6H_5 (stinben) - không màu

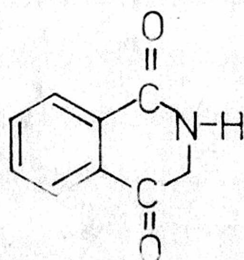
C_6H_5 - $(CH = CH)_3$ - C_6H_5 (điphenylhexatrien) - vàng

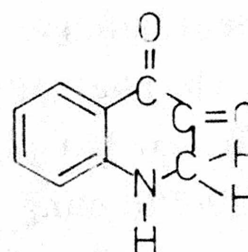
C_6H_5 - $(CH = CH)_6$- C_6H_5 (điphenylđođecahexaen) - da cam - nâu

Nếu xuất hiện các nhân thơm ngưng tụ (kiểu naphtalin) thay cho các nhân thơm đơn giản (kiểu nhân benzen), thì sẽ làm cho màu sâu hơn.



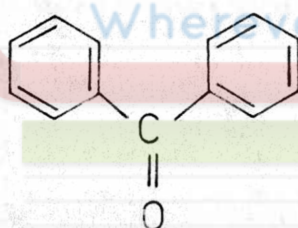
Các nhóm C = O liên kết với nhau làm cho hợp chất có màu sâu hơn:

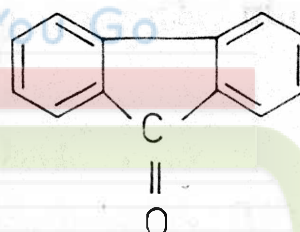




Không màu *Da cam*

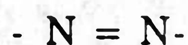
Liên kết bền hơn và chặt hơn giữa các nguyên tử cacbon thuộc những bộ phận riêng biệt của phân tử dẫn đến màu sâu hơn và cường độ màu lớn hơn:

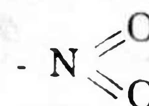


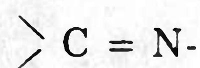


Không màu *Da cam*

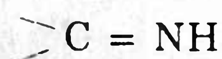
Ngoài các mạch liên hợp, các nhóm nguyên tử khác mà giữa chúng có các liên kết không bão hòa cũng quyết định màu của chất. Những nhóm mà nhờ chúng chất có khả năng có màu được gọi là các nhóm mang màu. Dưới đây là ví dụ về một số nhóm như vậy:

Nhóm azo 

Nhóm nitro 

Nhóm azo - metin 

Nhóm nitrozo 

Nhóm cacbimin 

Những chất chứa các nhóm mang màu được gọi là các chất sinh màu. Bản thân những chất này chưa phải là thuốc nhuộm, bởi vì

chúng không có độ sáng và độ thuần sắc. Sở dĩ như vậy là vì, mặc dù trong các phân tử có xảy ra sự sắp xếp lại electron và năng lượng của electron, nhưng xảy ra chưa đến mức để có thể hấp thụ có chọn lọc và với một lượng đáng kể các lượng tử ánh sáng chỉ có một bước sóng xác định. Khả năng này chỉ xuất hiện sau khi trong phân tử của hợp chất có những nhóm hoặc giả có ái lực electron biểu hiện rõ rệt, hoặc giả có khả năng đưa các electron của chúng ra dùng chung với mức độ lớn. Tóm lại đó là những nhóm làm thay đổi mạnh trạng thái electron trong các nhóm mang màu.

Những nhóm làm tăng màu của chất được gọi là những nhóm trợ màu. Có hai kiểu nhóm trợ màu:

Nhóm cho electron			Nhóm ưa electron	
$-OH$,	$-NH_2$,	$-SH$,	$-NO_2$,	$-NO$,
$-OCH_3$,	$-NHCH_3$,	$-N(CH_3)_2$	$-COCH_3$	

Chỉ sau khi đưa các nhóm trợ màu vào thì màu của hợp chất mới trở nên thuần nhất (bắt đầu hấp thụ có chọn lọc các tia có bước sóng xác định) và có đủ cường độ (ánh sáng đập vào làm dịch chuyển dễ dàng các electron trong phân tử). Khi trong phân tử hợp chất có mặt đồng thời cả các nhóm cho electron, lẫn các nhóm ưa electron, thì đạt được hiệu ứng lớn nhất: Nhóm này cho, còn nhóm kia thì hút các electron của hệ electron chung trong phân tử.

Như vậy trong các đặc điểm cấu trúc của các phân tử hữu cơ, những đặc điểm sau đây có ý nghĩa đối với sự xuất hiện màu ở chất: 1) mạch gồm những liên kết đôi và đơn xen kẽ nhau (những liên kết đôi không chỉ giữa các nguyên tử cacbon cũng có thể tham gia vào mạch như thế); 2) sự có mặt các nhóm hay các nguyên tử hút mạnh electron hay ngược lại dễ nhường các electron của chúng cho hệ electron chung của phân tử; 3) các nguyên tử trong phân tử cần phải nằm trong một mặt phẳng (hoặc rất gần trạng thái này).

Toàn bộ những điều này nhằm mục đích là các lượng tử của ánh sáng trông thấy tác động dễ dàng liên hệ electron của phân tử và

chuyển nó sang trạng thái kích thích.

Bây giờ ta phải tiến hành một bước nữa là gắn những đặc điểm cấu trúc đã nêu ở trên của các chất hữu cơ có màu với sự có màu của chúng.

Ta hãy xét cơ chế xuất hiện màu ở các chất hữu cơ. Tất nhiên chỉ có sau khi phát minh ra electron và thuyết cơ học lượng tử của các liên kết hóa học ra đời, người ta mới có khả năng giải thích các đặc điểm cấu trúc quyết định màu của chất. Phân tử hấp thụ một phần năng lượng ánh sáng trong dòng ánh sáng đập vào nó làm cho nó chuyển sang trạng thái kích thích. Năng lượng của tia đập vào biến thành năng lượng của các electron, hay nói một cách đơn giản hơn là các electron dự trữ được năng lượng.

4.12. Cơ chế xuất hiện màu của chất

Năng lượng tác động đến phân tử khi các bức xạ tử ngoại, trông thấy hay hồng ngoại đập vào nó được sử dụng vào một số quá trình. Một là vào sự chuyển động của phân tử nói chung, mà cơ bản là chuyển động quay của nó. Hai là vào việc tăng năng lượng dao động của các phần riêng biệt của phân tử. Ba là phần năng lượng cơ bản của các lượng tử đập vào được dùng để chuyển các electron từ mức năng lượng bình thường (cơ bản) của chúng sang mức năng lượng cao hơn (kích thích).

Trước hết cần phải xác định những electron nào có khả năng tương tác với ánh sáng trông thấy, và chỉ sau đó mới tìm hiểu trạng thái của những electron này thay đổi như thế nào khi cấu trúc phân tử thay đổi.

Những dụng cụ chính xác có khả năng cho chúng ta thấy lượng tử ánh sáng mà chất hấp thụ. Chúng tôi xin nhắc với bạn đọc rằng các hệ thức giữa năng lượng E và tần số ν (hay $\lambda = c/\nu$ - là bước sóng) của ánh sáng đập vào như sau:

$$E = h\nu, \qquad E = h\,c/\lambda$$

Do đó, nếu biết được bước sóng λ của lượng tử hấp thụ, ta dễ dàng

xác định được năng lượng cần thiết để kích thích một phân tử đã cho (hay đối với 1 mol tức là N_A phân tử):

$$E = \frac{h.c.N_A}{\lambda} = \frac{28000}{\lambda} . 4,2 \text{ (kJ/mol)}$$

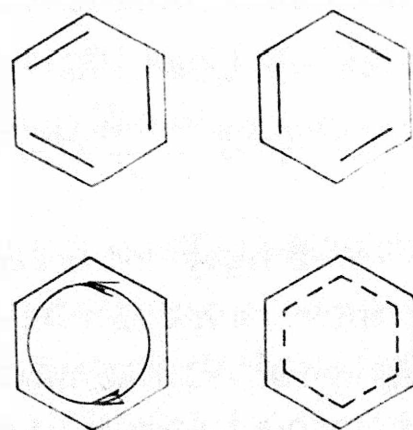
Trong nguyên tử, các electron bên trong được liên kết chặt. Để kích thích chúng đòi hỏi phải có những tia Rơnghen cứng có năng lượng là 10^3 - 10^6kJ/mol. Do đó năng lượng của ánh sáng trông thấy (450 - 290 kJ/mol) là quá bé và không thể gây ra một tác động rõ rệt đến những electron này.

Các electron bên ngoài (tham gia vào liên kết hóa học) dễ thay đổi trạng thái hơn. Để kích thích chúng chỉ cần những phần năng lượng bé hơn nhiều. Độ lớn của nó được xác định bằng kiểu liên kết hóa học mà chúng tham gia. Có hai kiểu liên kết cơ bản của các nguyên tử cacbon trong các phân tử hữu cơ là liên kết σ và liên kết π. Khi tạo thành liên kết thứ nhất, các obitan electron của hai nguyên tử che phủ nhau, tạo ra một đám mây gồm hai electron tập trung dọc theo đường thẳng nối liền các hạt nhân của những nguyên tử gần nhau. Liên kết cộng hóa trị là kiểu liên kết bền, để phá vỡ nó phải dùng trên 2500 kJ/mol, còn để kích thích thì cần một năng lượng 760 kJ/mol. Điều này tương ứng với sự hấp thụ một bức xạ có bước sóng bé hơn 200 nm, nghĩa là trong miền tử ngoại cứng.

Liên kết π thì khác hơn. Các đám mây electron trong trường hợp này (hình 27) được phân bố thẳng góc với trục nối liền các tâm nguyên tử. Các obitan electron có dạng những "hình số tám", nằm song song nhau và "sườn" che phủ nhau. Độ bền của liên kết π 1,5 lần bé hơn so với liên kết σ, nhưng các electron tham gia vào liên kết π lại linh động hơn. Những đám mây electron của một nguyên tử có thể che phủ với hai đám mây bên cạnh nằm ở hai bên. Khi đó hình thành những hệ thống trong đó các electron π có khả năng di chuyển khá tự do từ nguyên tử này sang nguyên tử khác. Nếu hệ thống hình thành là kín, thì trong hệ thống phân tử như vậy các electron luân chuyển

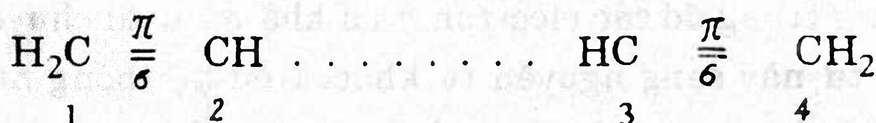
như trong vật dẫn kín (hình 28).

Benzen là một ví dụ về phân tử như vậy. Tất nhiên cần phải thấy rằng xác suất diễn ra của dòng electron π theo hướng này bằng xác suất diễn ra theo hướng ngược lại. Trong điều kiện bình thường, dòng electron π không cách gì phát hiện được. Nhưng khi đặt phân tử trong từ trường, thì có thể làm cho các electron dễ dàng chuyển động theo hướng này và khó chuyển động theo hướng ngược lại. Thật vậy, benzen trong từ trường thể hiện những tính chất từ bất thường, tính nghịch từ tăng lên. Những dữ kiện thí nghiệm này và những dữ kiện tương tự khác chứng minh độ linh động của electron π trong các phân tử benzen và những hợp chất khác.



Hình 28. *Hiệu ứng liên hợp trong phân tử electron và các dòng electron π.*

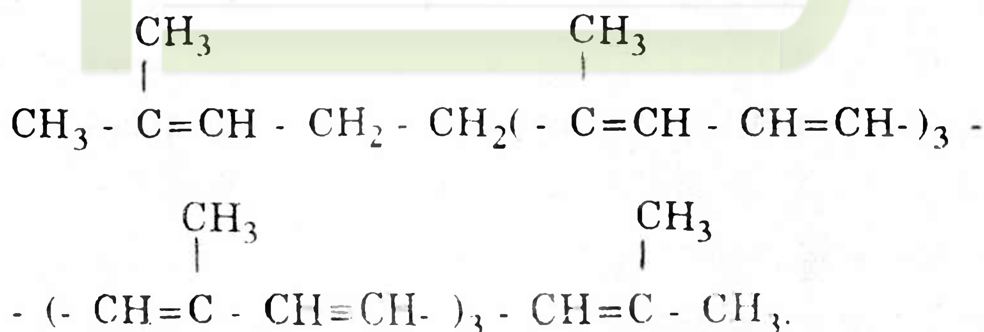
Sự tồn tại hệ thống electron π trong nhiều phân tử hữu cơ phụ thuộc cùng một lúc vào một số nguyên tử, có ảnh hưởng đặc biệt đến các tính chất hóa học và quang học của những phân tử này. Một là các electron của liên kết π dễ bị kích thích so với các electron σ rất nhiều. Hai là các liên kết π che phủ nhau cả trong trường hợp các nguyên tử bị phân cách bởi một liên kết σ, nghĩa là có sự xen kẽ liên kết đôi và liên kết đơn. Trong trường hợp này, xảy ra "hiệu ứng liên hợp" mà ta đã nói ở đầu mục trước. Bởi vì đây là điều kiện quan trọng nhất của cơ chế phát sinh màu, nên chúng ta xét điều này tỉ mỉ hơn qua ví dụ butađien. Trong butadien, hai liên kết thuộc các nguyên tử ngoài cùng (1 và 4)



$$\underset{1}{H_2C} \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} \underset{2}{CH} \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\; \underset{3}{HC} \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} \underset{4}{CH_2}$$

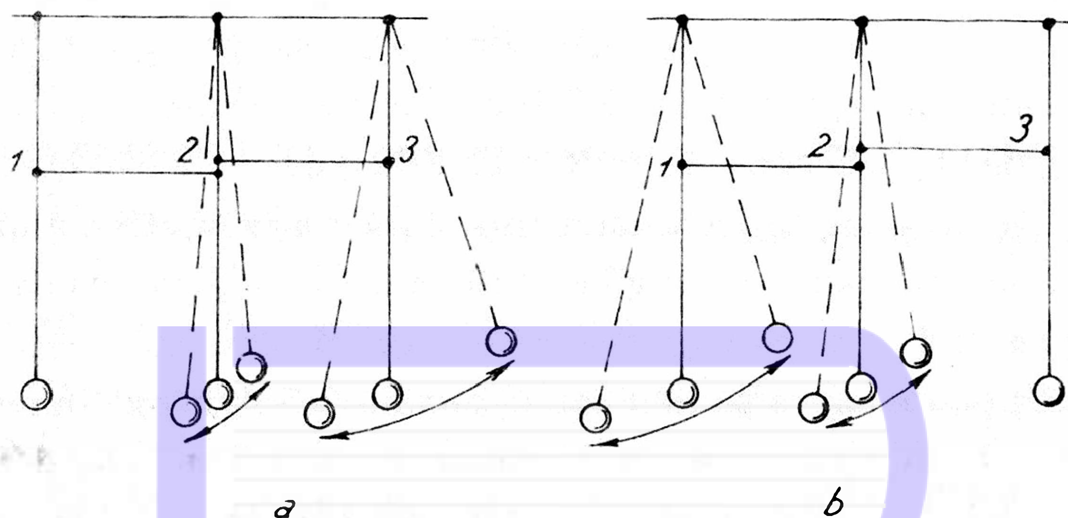
chứa các electron π nên do sự gần gũi của những liên kết này, các đám mây π "che phủ nhau" và hình thành hệ thống liên hợp của các electron π. Điều này được đánh dấu bằng đường chấm chấm giữa các nguyên tử 2 và 3. Do đó trong trường hợp "che phủ nhau", chẳng những điện tích ở các nguyên tử, mà cả mật độ electron trên mỗi liên kết cũng đều bị biến đổi. Các nguyên tử 2 và 3 được nối liền bằng liên kết mà đôi khi giống liên kết đôi, nghĩa là đám mây electron π đã san bằng những điểm khác nhau giữa các liên kết (nếu giữa nguyên tử 1 và nguyên tử 4 có mạch gồm nhóm CH_2, thì các đám mây electron π không che phủ nhau và sự liên hợp bị phá hủy). Sự không định vị các electron π trong benzen và các hiđrocacbon thơm khác dẫn đến chỗ các công thức bình thường có các liên kết đôi trở nên vô nghĩa. Vì vậy nhân benzen được ký hiệu bằng hình sáu cạnh hoặc có vòng tròn ở giữa, hoặc có đường chấm chấm nối liền các nguyên tử. Còn có một điểm nữa của hệ thống các liên kết liên hợp: mạch các liên kết như vậy càng dài thì sự dịch chuyển của các electron π xảy ra càng dễ. Khi dài đến mức nào đó thì các photon của ánh sáng trông thấy có thể chuyển electron π sang trạng thái kích thích (hình 29).

Chẳng hạn chất gây màu của quả cà chua là licopin, nó có màu da cam đỏ vì mạch các liên kết đơn và đôi xen kẽ nhau bị kích thích bởi các tia lam - chàm có bước sóng 480 - 510 nm:



Điều đã trình bày về độ linh động của các electron π giữa hai nguyên tử cacbon cũng đúng đối với những cấu trúc có các liên kết π giữa cacbon và nitơ, giữa hai nguyên tử nitơ, v.v. Khi nằm trong hệ

các liên kết liên hợp, chúng cũng hỗ trợ cho độ linh động của các electron π và kéo dài mạch liên hợp.



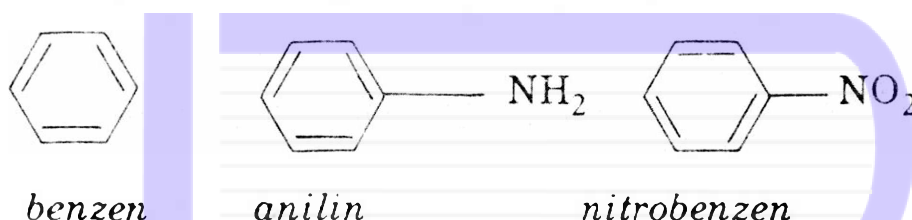
Hình 29. *Khi có hiệu ứng liên hợp, năng lượng trong các phân tử phức tạp như trong con lắc buộc, có thể được truyền từ liên kết này sang liên kết khác, ví dụ như từ liên kết 2-3 (a) sang liên kết 1-2 (b).*

Sự có mặt của hệ electron linh động làm cho phân tử dễ dàng chuyển sang trạng thái kích thích. Các phân tử của cùng một chất ở trạng thái kích thích và trạng thái không kích thích khác nhau về căn bản. Sự chuyển sang trạng thái kích thích đi đôi với sự phân bố lại mật độ electron: tại những nơi này của phân tử, số electron trở nên ít hơn (chúng rời khỏi những điểm này), còn tại những nơi khác, số electron lại nhiều hơn. Tại những điểm mà electron đã rời khỏi, xuất hiện điện tích dương mà các phân tử ở trạng thái không kích thích đã không có. Tại những nơi mà mật độ electron đã tăng lên xuất hiện điện tích âm. Như vậy là xảy ra sự phân cực phân tử.

Cường độ hấp thụ ánh sáng và sự xuất hiện màu nào đó ở chất phụ thuộc chủ yếu vào độ dịch chuyển dễ dàng của electron π khi tương tác với các lượng tử ánh sáng. Việc dịch chuyển càng dễ dàng hơn khi ở trạng thái bình thường không kích thích trong phân tử đã có sự dịch chuyển nào đó của electron từ nguyên tử này sang nguyên

tử khác. Nói một cách khác là phân tử đã có sự phân cực nào đó. Do vậy mà hiệu số các mức năng lượng giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích giảm xuống. Năng lượng cần để kích thích trở nên bé hơn. Sự chuyển dễ dàng phân tử sang trạng thái kích thích tạo điều kiện cho sự hấp thụ có chọn lọc những lượng tử năng lượng ánh sáng có những bước sóng nằm trong miền trông thấy của phổ.

Đối với benzen, anilin và nitrobenzen, các lượng tử chúng hấp thụ được nằm trong miền tử ngoại:



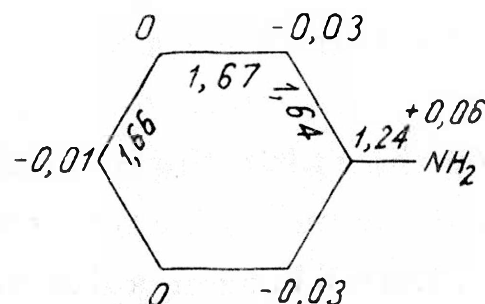
benzen *anilin* *nitrobenzen*

λ cực đại = 255nm; λ cực đại = 282nm; λ cực đại = 268nm

Những hợp chất này chúng ta thấy không màu, mặc dù trong chúng có vòng liên kết liên hợp và các nhóm trợ màu: $-NH_2$ và $-NO_2$. Nhóm trợ màu thứ nhất có khả năng dịch chuyển cặp electron tự do của nitơ ở trong nhóm về phía vòng benzen (hình 30), còn nhóm thứ hai thì hút các electron π của vòng về phía nó. Khi những nhóm này cùng có mặt trong hợp chất para-nitroanilin H_2N—(vòng benzen)—NO_2, hệ electron bị chuyển dịch từ nhóm amin sang nhóm nitro. Kết quả là chất trở nên có khả năng hấp thụ với mức độ đáng kể các tia của vùng trông thấy và có màu vàng.

Như vậy khả năng phân cực tăng lên, nếu trong phân tử có những mạch liên kết mà electron có thể di chuyển dễ dàng trên đó. Khả năng này tăng lên rất mạnh, nếu ở hai đầu của mạch nguyên tử - CH=CH - CH=CH- có những nhóm thế làm cho các electron dịch chuyển dễ dàng. Xu hướng phân cực dưới tác dụng của bức xạ điện từ là tính chất chung của tất cả các chất. Sự có màu và cường độ của nó phụ thuộc vào độ dễ phân cực của phân tử. Thế nhưng đa số các phân tử lại đòi hỏi những lượng tử có năng lượng lớn - ánh sáng tử ngoại.

Trong số các hợp chất hữu cơ, chất có màu là chất mà các phân tử của chúng có khả năng phân cực dưới tác dụng của những lượng tử nhỏ thuộc ánh sáng trông thấy và có năng lượng đủ để kích thích các electron.



Hình 30. *Sự phân bố mật độ electron trong phân tử anilin. Những con số ở các nguyên tử cho thấy phần điện tích của các electron, những con số bên trong vòng ký hiệu chiều dài của các liên kết.*

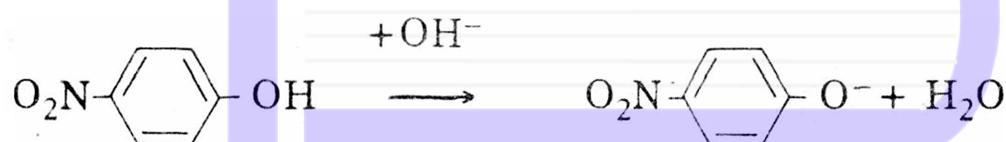
Vậy là tất cả những biến đổi cấu trúc nào mà không phá vỡ cấu tạo phẳng của phân tử, và thúc đẩy sự dịch chuyển hệ electron π của phân tử, sự phân cực của phân tử và sự xuất hiện cách phân bố cố định các điện tích dương và âm thì đều làm cho phân tử dễ chuyển sang trạng thái kích thích dưới tác dụng của các lượng tử ánh sáng trông thấy, nghĩa là tạo điều kiện cho sự xuất hiện màu. Bạn đọc hãy tha lỗi cho tác giả vì đã viết một câu dài và hơi nặng nề này, nhưng nó lại chứa đựng bản chất của cơ chế xuất hiện màu ở các chất hữu cơ.

4.13. Điều khiển màu của các chất hữu cơ như thế nào?

Người ta biết không nhiều những thuốc nhuộm hữu cơ tự nhiên, vẻn vẹn có vài chục. Còn lại là những thuốc nhuộm được điều chế nhân tạo, và ngày nay đã có tới vài nghìn chất. Những thuốc nhuộm đầu tiên đã được nhà hóa học Anh W. Perkin điều chế năm 1856, bằng cách oxi hóa hỗn hợp các anilin và gần như cùng một lúc với ông, tại Varsava, giáo sư J.Natanson bằng phương pháp hóa học đã tách được thuốc nhuộm màu đỏ có tên gọi là fucxin, vì màu của nó giống màu của hoa fucxia. Trong vòng 120 năm, nhờ sự phát triển vũ bão của hóa học và công nghiệp, các nhà nghiên cứu đã biết tổng hợp có mục đích những thuốc nhuộm và tạo ra những thuốc nhuộm có chất lượng đã biết trước.

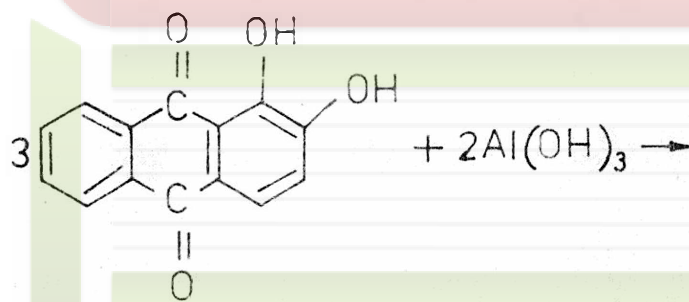
Màu của hợp chất hữu cơ được quyết định bởi sự hấp thụ ánh sáng trông thấy và phụ thuộc vào độ chuyển dễ dàng sang trạng thái kích thích của electron π trong hệ liên kết liên hợp. Do đó mọi biến đổi trong phân tử động chạm đến trạng thái của những electron này đều được phản ánh trên màu. Đây là hướng chỉ đạo khi tạo ra các chất có màu.

Có thể biến phân tử không màu có chứa mạch liên hợp thành phân tử có màu, nếu làm cho nó bị ion hóa. Chẳng hạn như khi thêm bazơ vào *p*- nitrophenol không màu:

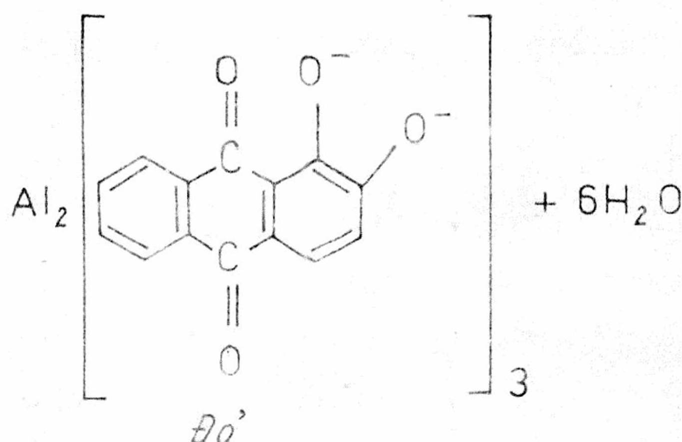


ta có thể điều chế được *p*- nitrophenol có màu vàng.

Nhiều người biết rõ phản ứng định tính đối với cation nhôm là phản ứng điều chế hợp chất màu đỏ với alizarin. Phương pháp xác định cation Al^{3+} trong dung dịch này dựa trên sự ion hóa alizarin:



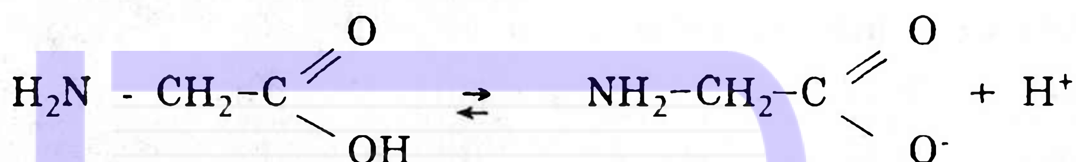
Vàng



Đỏ

Đa số các phân tử của những thuốc nhuộm hữu cơ có cấu tạo cho phép gọi chúng là những muối nội. Các aminoaxit cũng có khả năng cấu tạo như vậy.

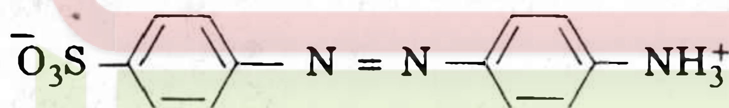
Các bạn nhớ rằng chúng có hai nhóm có những tính chất đối lập nhau: nhóm amin - NH_2 có tính bazơ và có khả năng kết hợp với cation H^+ (như những bazơ) và nhóm cacboxyl-COOH của axit, tách H^+. Trong trường hợp khi phân tử amioaxit bị ion hóa:



cation hiđro bị tách ra có thể kết hợp vào nhóm amin, ta được "muối nội".



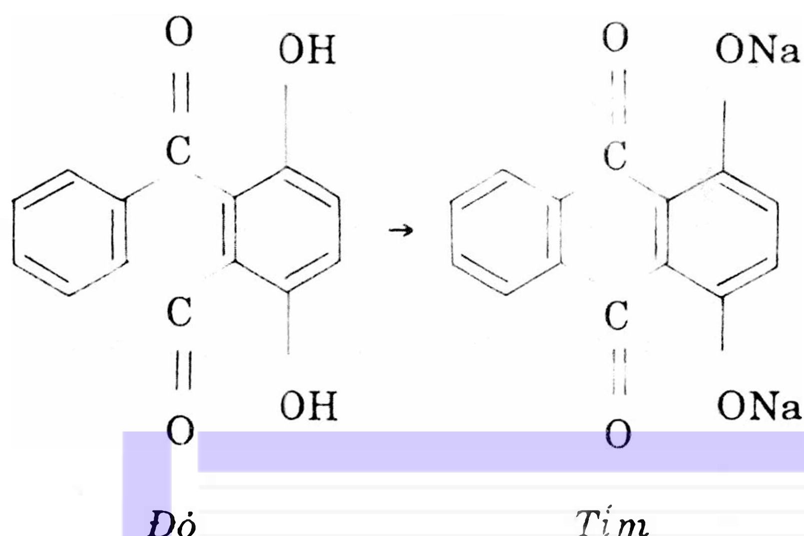
trong đó có những điện tích ngược nhau nằm trong những phần khác nhau của cùng một phân tử. Đây cũng là đặc điểm cấu tạo của đa số thuốc nhuộm:



Như vậy, sự ion hóa phân tử được thực hiện bằng phương thức bất kỳ nào đều làm tăng cường độ màu, nếu như do sự ion hóa sự dịch chuyển electron trong hệ liên kết liên hợp được tăng cường.

Các phương thức ion hóa phân tử có thể rất khác nhau. Phương thức phổ biến nhất có lẽ là phương thức thay đổi độ axit của môi trường. Người ta sử dụng phương thức này khi nhuộm vải bằng cách thay đổi môi trường, chuyển thuốc nhuộm từ dạng này sang dạng khác. Trong thực tế hóa học, phổ biến rộng rãi việc dùng những chất chỉ thị có màu thay đổi theo môi trường.

Phương thức thay đổi màu thuốc nhuộm hữu cơ hữu hiệu khác là sự tạo muối. Nếu cation kim loại thế hiđro trong nhóm-OH, thì màu trở nên sâu hơn, ví dụ như ở quinazarin, màu chuyển từ đỏ đến tím.



Đỏ *Tím*

Nếu tự tạo muối xảy ra do sự kết hợp vào nhóm amin và biến nó thành NH_3, thì màu trở nên cao hơn và thậm chí có thể mất hoàn toàn.

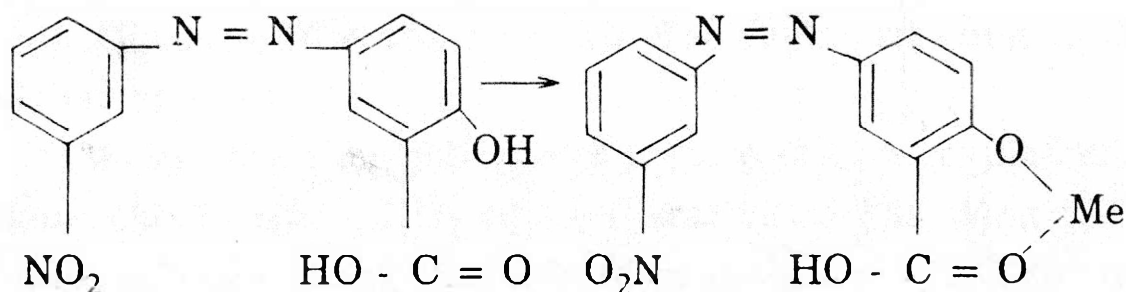
Sự tương tác với các ion kim loại có thể dẫn tới việc tạo thành một phức chất bền. Những ion như vậy thường thường là những ion của các nguyên tố chuyển tiếp. Kim loại xâm nhập vào phân tử bằng cách tạo thành với nguyên tử này của phân tử một liên kết hóa trị bình thường, còn với nguyên tử kia một liên kết phối trí. Thực chất của dạng liên kết như vậy là ở chỗ ion kim loại thì sử dụng obitan *d* trống để liên kết, còn nguyên tử (thường là N hay O) thì đưa cặp electron tự do để liên kết.

Hình thành một dạng phối trí mà trong đó cặp electron tự do trong hệ phân tử "bị kéo" vào lớp vỏ electron của nguyên tử. Nếu việc này làm thay đổi đáng kể trạng thái electron của phân tử thì màu cũng bị thay đổi theo. Alizarin màu vàng tạo ra những phức chất có màu khác nhau:

Ion	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
Màu	đỏ	nâu	tím

Còn nếu sự tạo thành phức chất không làm thay đổi căn bản lớp vỏ electron của các nguyên tử tham gia vào hệ liên kết liên hợp thì điều này không ảnh hưởng đến màu.

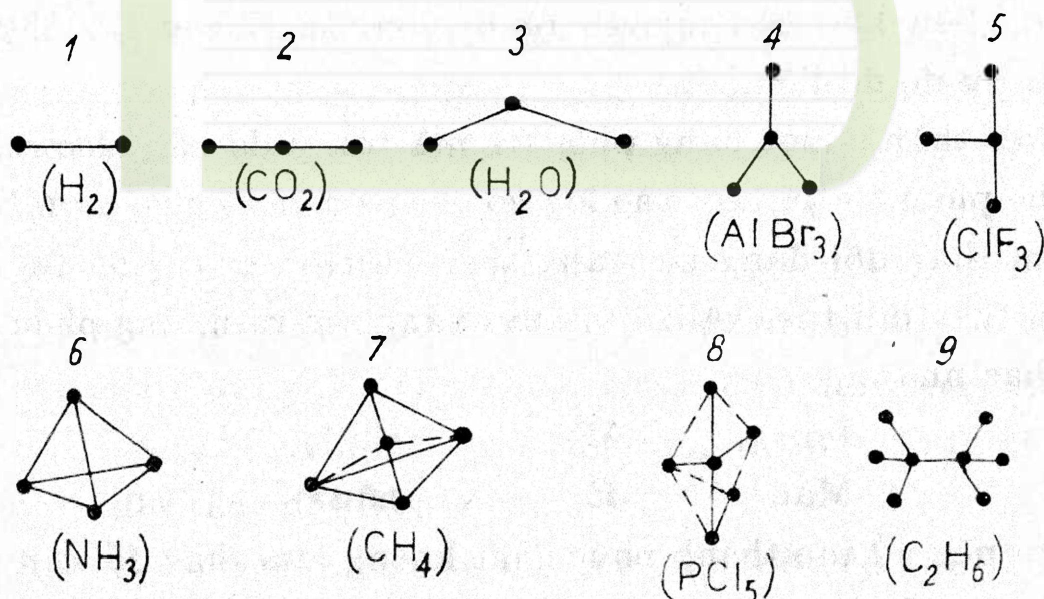
Chẳng hạn như thuốc nhuộm azo màu vàng:



sau khi tác dụng với các muối kim loại, vẫn có màu vàng như cũ. Nhờ các electron tự do của nguyên tử oxi trong nhóm cacboxyl, liên kết phối trí giữa phân tử với ion kim loại đã phát sinh không tham gia dịch chuyển electron π trong hệ liên hợp.

4.14. Cấu trúc không gian của phân tử

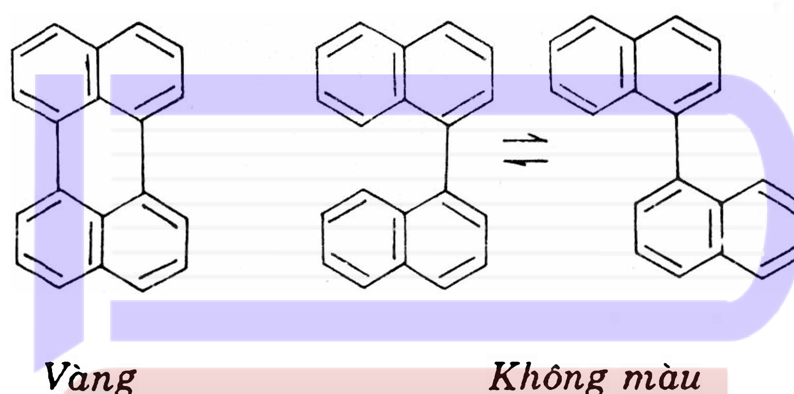
Trong các phần trước, khi bàn về sự phụ thuộc của màu vào trạng thái hệ electron, đã giả định rằng sự dịch chuyển electron π trong tất cả các trường hợp đều xảy ra một cách dễ dàng dọc theo toàn bộ hệ liên kết liên hợp trong phân tử. Trong thực tế điều này chỉ có thể có trong trường hợp khi tất cả các liên kết trong phân tử ít nhiều đều nằm trong một mặt phẳng và bản thân phân tử có cấu tạo phẳng. Còn nếu do những nguyên nhân nào đó, phân tử có hình dạng



Hình 31. *Dạng không gian khác nhau của các phân tử.*

khác hơn (hình 31), những bộ phận nào đó của nó quay hoặc đi ra khỏi mặt phẳng thì tương tác của các đám mây electron π bị phá hủy. Điều này dẫn đến làm gián đoạn một phần hoặc hoàn toàn mạch liên hợp.

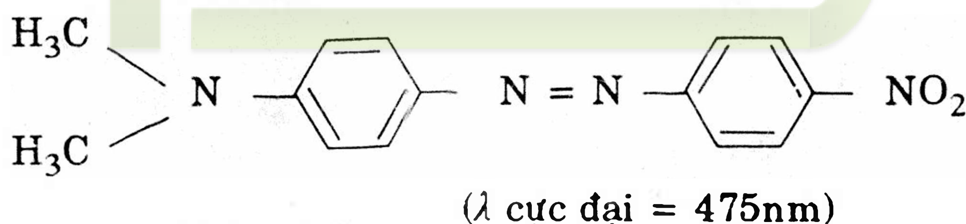
Trong số hai phân tử được nêu ra dưới đây một phân tử có màu, còn phân tử kia thì không có màu:



Vàng *Không màu*

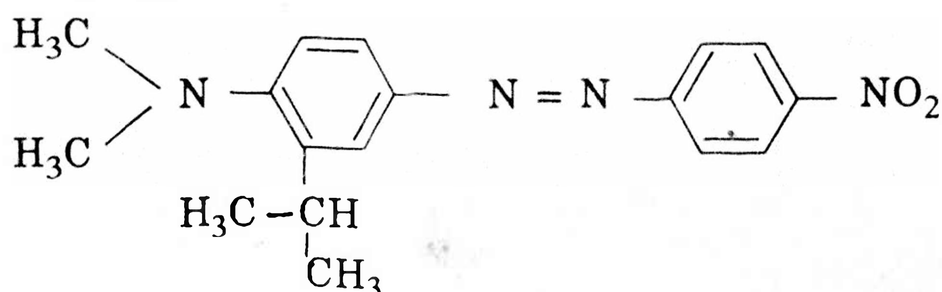
Vì trong cấu trúc thứ hai, có khả năng quay tự do xung quanh liên kết σ nối liền hai vòng naphtalen nên hệ liên kết liên hợp bị phá hủy. Các nửa phân tử có mạch ngắn hơn hai lần và để kích thích các electron π cần có những photon của bức xạ tử ngoại.

Đôi khi hoàn toàn không xảy ra sự phá hủy hệ liên kết liên hợp, nhưng những nhóm lớn nào đó được đưa vào phân tử cất nó phải cong, phải xoắn như thế nào đó. Ví dụ như nếu đưa vào phân tử thuốc nhuộm:



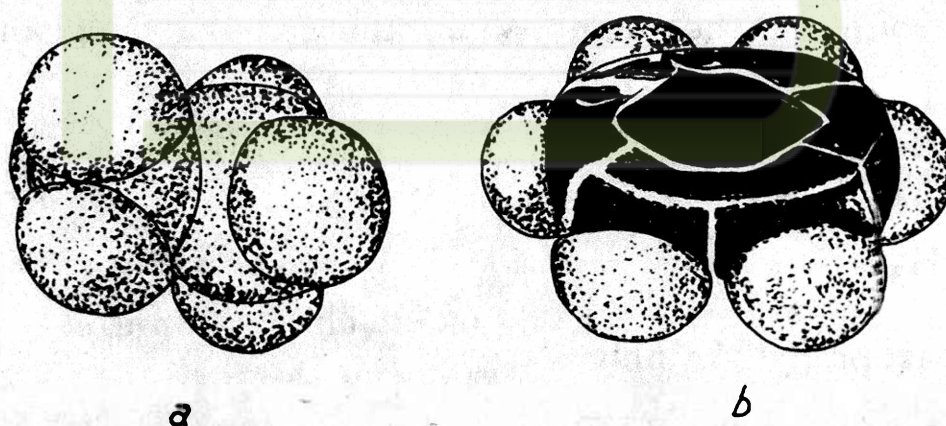
(λ cực đại = 475nm)

một nhóm izopropyl lớn như:



thì màu thực tế là mất đi, chỉ còn một sắc vàng lớt phớt ($\lambda_{cực\ đại}$ = 420 nm). Nằm cạnh vòng benzen, nhóm - $CH(CH_3)_2$ được đưa vào đã ép nhóm - $N(CH_3)_2$ và "ấn" nó ra khỏi mặt phẳng. Các electron tự do của nguyên tử nitơ đã không còn tương tác mạnh với hệ vòng benzen. Vì vậy sự dịch chuyển electron khỏi nitơ bị yếu đi và toàn bộ sự phân cực trong phân tử bị phá hủy.

Sự thay đổi màu liên quan với tính cần thiết phải nằm hoàn toàn trong một mặt phẳng của phân tử được giải thích bằng các đặc điểm của các electron π. Các đám mây electron của chúng đối xứng đối với trục nối liền các tâm nguyên tử, nghĩa là chúng nằm ở "phía trên" và "phía dưới" trục này với một khoảng cách như nhau. Các đám mây electron π định hướng song song với nhau, sự che phủ của chúng đạt mức lớn nhất nếu toàn bộ phân tử là phẳng. Khi ấy các đám mây electron π bao trùm toàn bộ phân tử thành một lớp đều liên tục như là nước để trên mặt bằng vậy (hình 32). Sự méo mó của mặt phẳng phân tử làm phá vỡ tính song song của các "hình số tám" và làm giảm mức độ che phủ nhau của chúng. Tương tác của các electron π thay đổi và khả năng dịch chuyển của chúng theo mạch liên kết liên hợp



Hình 32. *Cấu hình không gian của các phân tử (các mô hình của Stuart và Brigleb):* a- etan; b- benzen (các đám mây electron π trong nó bao trùm toàn bộ phân tử thành một lớp đều đặn).

giảm xuống. Màu của hợp chất tăng cao, nghĩa là chất hấp thụ các sóng ngắn hơn.

Trong trường hợp sự thay đổi hình dạng của phân tử xảy ra mà không làm phá vỡ đáng kể cấu hình phẳng của nó, màu không mất đi và thậm chí còn có thể trở nên sâu hơn. Tình trạng như vậy có thể có khi các góc giữa các hướng liên kết của nguyên tử thay đổi. Khi ấy sự che phủ nhau của các electron π không bị phá vỡ nhiều, bởi vì các trục của các đám mây electron của chúng vẫn song song. Màu có thể trở nên sâu hơn, bởi vì (khi góc giữa các liên kết bị thay đổi) trong phân tử xuất hiện sức căng và mức năng lượng của trạng thái cơ bản đã tiến gần đến mức trạng thái kích thích. Sự khác nhau giữa các mức giảm xuống. Do đó để chuyển phân tử sang trạng thái kích thích cần phải có những lượng tử có năng lượng bé hơn, nằm gần miền đỏ của phổ hơn.

4.15. Trạng thái của thuốc nhuộm trong dung dịch

Tất cả những thuốc nhuộm hữu cơ đều có cấu trúc phức tạp mà nếu xét chúng thì chúng ta lại đi quá xa chương trình của phổ thông. Chỉ có một ít thuốc nhuộm mà ta có thể gặp trong các giờ học hóa học ở phổ thông: chất quỳ, phenolphtalein, metyl da cam. Có lẽ tất cả cũng chỉ có thế. Nhưng dẫu sao tác giả cũng phải đưa thêm vào chất xanh metylen, chất "lơ" là chất được sử dụng trong giặt giũ để làm cho quần áo trắng có sắc xanh lơ. Trước kia, trước thời có bút bi, ta cũng có thể gặp nó ở trường học, nó có trong thành phần của mực xanh và mực tím. Đặc điểm của thuốc nhuộm này là có khả năng mất màu dưới ánh sáng và lại có màu trong bóng tối, tạo ra những dung dịch có màu sắc khác nhau tùy theo điều kiện mà nó tồn tại.

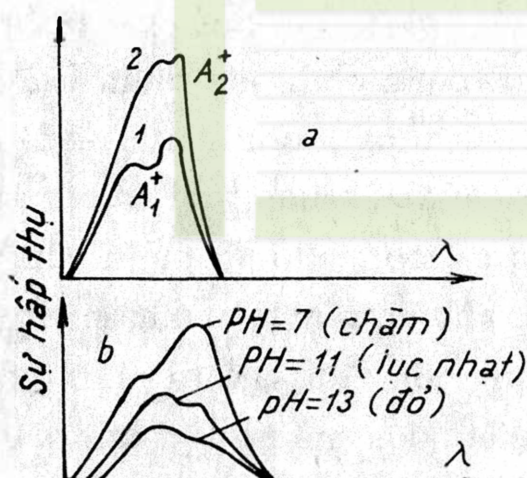
Các thuốc nhuộm tiazin, trong đó có xanh metylen, là những muối, trong đó thuốc nhuộm nằm trực tiếp ở dạng cation, còn anion là clo. Thuốc nhuộm có thể tồn tại ở dạng cation monome (Mr^{+}), cũng như ở dạng cation dime (Mr_2^{2+}) có những cực đại như sau trong các phổ hấp thụ:

Phổ chung	620 và 667 nm
Monome	665 nm
Đime	605 và 680 nm

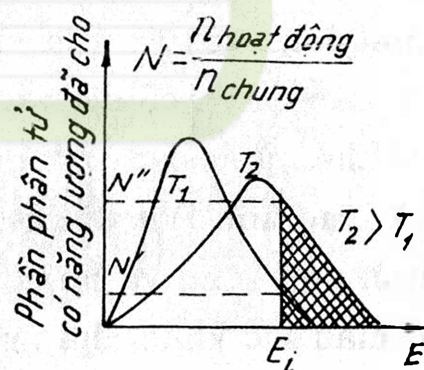
Năng lượng liên kết của các cation monome trong phân tử đime xanh metylen bằng 2,5 kJ/mol.

Tương quan giữa dạng monome và dạng đime của thuốc nhuộm phụ thuộc vào một loạt yếu tố: nhiệt độ, nồng độ của thuốc nhuộm, khả năng phân tán của dung môi, thành phần của môi trường ion. Sự phụ thuộc của độ cao tương đối của cực đại monome và cực đại đime vào nhiệt độ (hình 33, 34) cho thấy sự nhiệt phân thuận nghịch của ion đime. Liên kết liên phân tử giữa chúng với nhau được thực hiện bằng các lực phân tán, chúng có thể đạt một đại lượng lớn đối với những phân tử thuốc nhuộm có nhiều nguyên tử. Có những cơ sở xác đáng để cho rằng giữa các ion của phân tử trong đime có tạo ra những liên kết hiđro.

Sự đime hóa bắt đầu khi nồng độ của thuốc nhuộm là 10^{-4} mol/l. Cực đại của ion đime bị dịch chuyển về phía sóng ngắn 50 nm so với



Hình 33. *Ảnh hưởng:* a - nhiệt độ (1) 30°C, (2) 90°C và b- độ axit của môi trường đến trạng thái và màu của thuốc nhuộm.



Hình 34. *Phần phân tử có năng lượng E_i cao tăng lên khi đun nóng từ nhiệt độ T_1 đến T_2.*

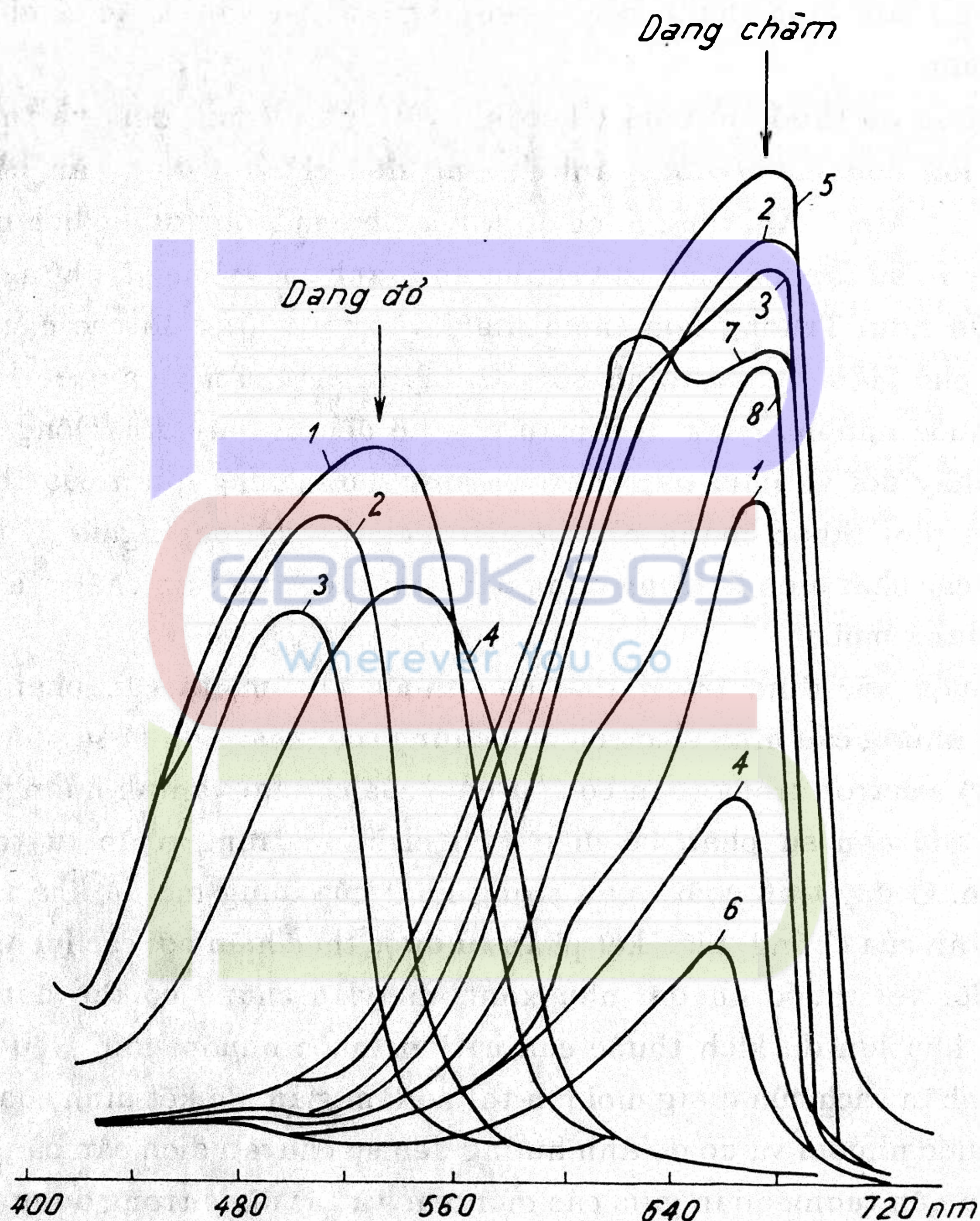
cực đại của monome. Đối với các thuốc nhuộm tiazin, ta thấy ở ion đime có hai cực đại nằm hai bên cực đại của monome. Trong phổ chung (hình 33) tất cả ba cực đại (một monome và hai đime) chồng lên nhau làm hình thành hoặc là những cực đại mới, hoặc là những điểm uốn.

Nồng độ thuốc nhuộm (theo nguyên lý Le Chatelier) và thành phần ion của môi trường ảnh hưởng đến chuyển dịch cân bằng: $2Mr^+ \rightleftharpoons Mr_2^{2+}$. Khi tăng nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch nước thì xảy ra sự tập hợp tiếp thuốc nhuộm thành các trime và những tập hợp lớn hơn. Trường hợp thêm kiềm vào thì cường độ các cực đại trong phổ giảm xuống (hình 33). Khi ấy tương quan giữa các tổ hợp của thuốc nhuộm, cũng như màu của nó đều bị thay đổi. Đồng thời màu thay đổi về phía hấp thụ các sóng dài. Tương quan của thuốc nhuộm phụ thuộc chẳng những vào môi trường ion (nghĩa là hàm lượng các chất điện ly trong dung dịch), mà còn vào tính chất của bản thân dung môi.

Muốn xác định trạng thái của thuốc nhuộm, ta cần phải biết chẳng những cấu hình electron của chúng (nói khác hơn là sự phân bố mật độ electron trong toàn bộ cấu trúc của chúng) và ảnh hưởng của dung môi đến sự phân bố điện tích electron trong phân tử thuốc nhuộm. Ở đây tính chất quan trọng nhất của dung môi là khả năng phân tán của chúng. Liên kết phân tử được thực hiện bởi các lực phân tán, đối với thuốc nhuộm như xanh metylen chúng có thể đạt đại lượng khá lớn do kích thước của cation thuốc nhuộm lớn. Nếu khả năng phân cách của dung môi lớn thì nó làm giảm độ kết dính của các ion thuốc nhuộm và do đó ảnh hưởng đến sự chuyển dịch cân bằng, ví dụ như đến tương quan giữa các monome và các đime trong dung dịch thuốc nhuộm.

Những nghiên cứu đã tiến hành cho phép xác định một cách định lượng ảnh hưởng của các dung môi như pyridin và etanol đến trạng thái của thuốc nhuộm. Trong rượu etylic, ở nhiệt độ phòng (gần 20°C)

sự đime hóa thuốc nhuộm xanh metylen thực tế là không có. Cực đại tương ứng với đime thực tế biến mất: nó đã biến thành điểm uốn. Khi



Hình 35. *Các phổ dạng chàm và dạng đỏ của xanh metyl trong các dung môi khác nhau*: nước (1); axeton (2); etanol (3); đioxan (4); pyriđin (5); cacbon tetraclorua (6); metanol (7); butanol (8).

ấy màu của các dung dịch thuốc nhuộm bị thay đổi.

Do đó trạng thái của thuốc nhuộm trong dung dịch thực tế cũng chịu tác dụng của những nhân tố như trong trường hợp các phân tử vô cơ có màu. Nhiệt độ quyết định trạng thái tinh thể và trạng thái tập hợp của các phân tử (hình 34). Độ axit môi trường, nghĩa là hàm lượng các cation hiđro, ảnh hưởng đến trạng thái của các phân tử trong dung dịch, bởi vì sự phân bố mật độ electron trong phân tử bị thay đổi. Tương tác giữa dung môi và thuốc nhuộm thay đổi theo độ phân cực của dung môi và điều này có ảnh hưởng đến màu của dung dịch (hình 35).



5 MÀU SẮC PHỤC VỤ CON NGƯỜI

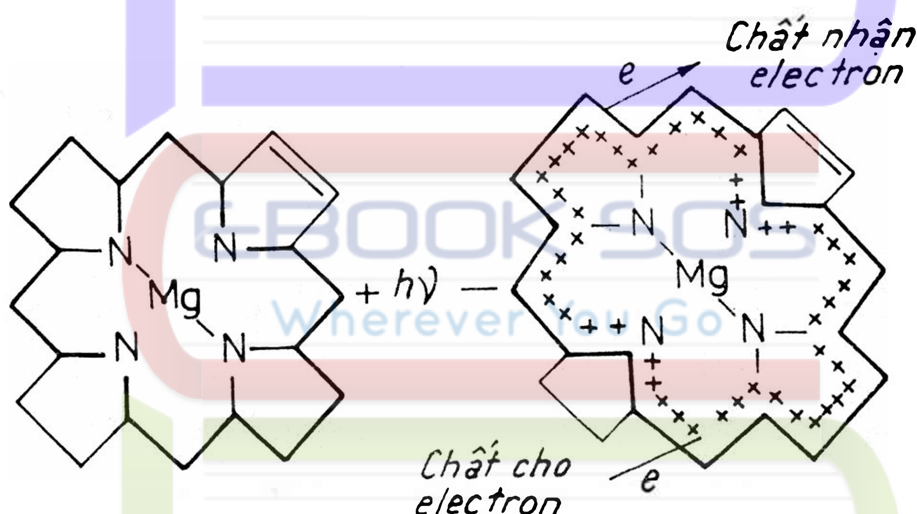
5.1. "Vì sao máu đỏ mà cỏ thì xanh"

Những lời này là của ngài W. Raley và tiếp theo là: "... đó là những bí ẩn mà không ai có thể hiểu được". Những nhân vật vĩ đại cũng có thể sai lầm. Điều mà ở thời đại W. Raley được xem là "bí ẩn" thì ngày nay không còn là bí ẩn nữa... Hơn nữa người ta lại thấy rằng những đơn cử được xem là điển hình nhất thực chất lại có rất nhiều điểm giống nhau. Máu của động vật và màu xanh của lá cây chứa đựng những cấu trúc giống nhau. Cơ sở của chúng là những vòng pophirin nằm cạnh có chứa nitơ. Bốn vòng như vậy "kẹp chặt" lấy ion kim loại: trong máu ion ấy là ion sắt, còn trong thực vật ion ấy là magie - đó chính là cơ sở của các bí ẩn (hình 36). Trong trường hợp đầu, cấu trúc như vậy đảm bảo màu đỏ của huyết cầu tố (hemoglobin) trong máu, còn trong trường hợp thứ hai, thì đảm bảo màu lục của diệp lục tố (clorophin) trong lá cây.

Sự giống nhau của các cấu trúc và sự khác nhau của các ion tạo cho những cơ thể sống này những khả năng mà ở các cơ thể sống khác không có. Thực vật chứa diệp lục tố có thể sử dụng khá lâu năng lượng ánh sáng để tách nước và giải phóng oxi. Magie làm cho các mức electron trong cấu trúc hóa học của phân tử diệp lục tố thay đổi đến mức có thể sử dụng năng lượng của các tia sáng Mặt Trời đập vào, tạo ra các chất hữu cơ. Chỉ trong vòng một năm, theo tính toán sơ bộ, dưới tác dụng của ánh sáng trên Trái Đất đã tạo ra 6.10^{11} tấn chất hữu cơ.

Trong cơ thể, huyết cầu tố chứa sắt chủ yếu thực hiện chức năng

chất mang oxi. Trong phân tử huyết cầu tố có bốn ion sắt ở mức oxi hóa +2. Mỗi ion có khả năng hóa hợp với hai nguyên tử (nghĩa là một phân tử) oxi. Phản ứng với oxi là phản ứng thuận nghịch: nó được hấp thụ ở nơi nó có dư (trong phổi), và được giải phóng ở các mô có ít oxi. Khi ấy xảy ra sự thay đổi màu của máu. Huyết cầu tố chứa oxi làm cho máu động mạch chính có màu đỏ tươi, còn huyết cầu tố thiếu oxi thì làm cho máu có màu đỏ sẫm. Điều này diễn ra mà không làm biến đổi trạng thái của ion sắt; nó vẫn luôn luôn nằm ở mức oxi hóa +2. Nếu sắt bị oxi hóa đến mức +3, thì huyết cầu tố có màu nâu (dạng máu đông).



Hình 36. *Cấu trúc của vòng pophirin.*

Như vậy trong trường hợp huyết cầu tố, trạng thái ion chỉ quyết định sắc thái của màu, chứ không phải bản thân màu. Để các cấu trúc kiểu như vậy của huyết cầu tố và diệp lục tố xuất hiện màu khác, thì cần có sự thay đổi về nguyên tắc cần có một ion khác. Điều này là xác thực. Ở một số sinh vật, màu của máu không đúng với tên gọi của nó. Chẳng hạn như máu của loài hải sâm sống dưới đáy sâu đại dương không phải là đỏ, mà là xanh lam, trong nó không chứa sắt mà chứa vanađi. Những loại tảo sinh sản ở nơi không đủ oxi và ánh sáng Mặt Trời không có màu lục, mà có màu chàm hay màu đỏ.

Ở đây, chúng ta đụng chạm đến vấn đề màu của các phân tử hữu cơ. Nguyên tắc biến đổi màu trong các hợp chất mà cơ sở là các mạch và vòng cacbon thì hoàn toàn khác so với các hợp chất vô cơ. Nếu với các cấu trúc vô cơ, cơ sở xuất hiện và biến đổi màu là sự phân cực các ion và trạng thái electron của một nguyên tử hay ion, thì với các phân tử hữu cơ, trạng thái electron của toàn bộ tập hợp nguyên tử trong phân tử lại có tác dụng quyết định. Màu do những dao động của các electron gây ra tạo thành một tổ hợp hoàn chỉnh trong các phân tử hữu cơ lớn. Các electron có thể di chuyển, và trong trường hợp này ánh sáng trông thấy có thể làm xuất hiện một điện tích dao động rõ rệt (nghĩa là di chuyển được). Những kết quả ban đầu của ánh sáng tác dụng đến phân tử hữu cơ là: làm dao động, kích thích và chuyển electron sang trạng thái khác hơn so với trước khi ánh sáng tác động vào.

5.2. Sự hài hòa màu sắc

"Mọi sinh vật đều hướng tới màu sắc", câu nói này của nhà thơ vĩ đại W. Goethe phản ánh đúng đặc điểm những cảm xúc mà màu sắc gây nên ở bất kỳ một sinh vật nào. Những bông hoa tươi thắm, những con bướm, con chim sặc sỡ, màu sắc bảo vệ của loài cá, tất cả những cái đó xác nhận vai trò của những cảm xúc màu sắc trong thế giới sinh vật.

W. Goethe thực sự là người đầu tiên đã có ý đi sâu nghiên cứu tác động của màu sắc đối với con người. Ông coi sự cảm thụ màu sắc là một quá trình tâm lý phức tạp. Khi quan sát một màu nào đó, con người tiếp thu nó một cách liên tưởng, nghĩa là tạo ra trong ký ức của mình một sự liên tưởng, với một cái gì đó đã quen biết, đã thân thuộc. Màu thanh thiên hay màu lam gợi ta nhớ đến bầu trời giá lạnh và những mặt đại dương bao la. Màu vàng và da cam làm cho ta liên tưởng đến Mặt Trời, đến sự ấm áp, đến những quả cam. Do vậy mà những liên tưởng của chúng ta là cơ sở của việc phân chia màu thành những sắc thái lạnh lẽo và ấm áp.

Theo W. Goethe, đỏ tươi là màu hành động, màu hoạt động. Có nghĩa là màu đỏ của những ngọn cờ cách mạng phản ánh nhu cầu hành động, nhu cầu cải tạo thế giới của con người. Màu hoa cà và màu tím là màu của u sầu, còn màu lục thì tạo ra một tâm trạng yên tĩnh và thanh thản.

Màu sắc của thế giới quanh ta được thể hiện một cách gián tiếp vào trong trí nhớ và tâm lý của con người. Có lẽ ai cũng biết màu hồng; tên gọi của nó hiển nhiên gắn liền với hoa hồng, nhưng tại sao trong vô số những hoa hồng: trắng có, thắm có, đỏ có, và v.v. lại vẫn có cái tên gọi là hồng. San hô ở biển có vô số màu, nhưng màu san hô vẫn chỉ là màu hồng thắm. Cũng như màu nhiệt đới là tên gọi của chỉ một trong vô vàn sắc thái của màu xanh: xanh nhiệt đới có nghĩa là xanh thẳm. Trong số các màu sắc của những quả táo mà các bạn đã quen thuộc, các bạn hãy tự chọn lấy màu tương ứng với màu xanh táo mà xem, cũng như nhớ lại màu sắc của mật ong từ chỗ gần như trắng đến chỗ màu sẫm, các bạn hãy chọn lấy màu vàng óng mật ong. Ta bỗng dưng thấy rõ một nguyên tắc: người ta lấy tên những sự vật quen thuộc để đặt tên cho màu sắc, nhằm làm cho ai ai cũng hiểu được chúng là như thế nào. Tuy nhiên đây không phải là việc giản đơn. Không phải bất kỳ ai cũng có thể mô tả được các màu sắc mà bất kỳ một người thức thời nào cũng phân biệt được một cách dễ dàng: màu samo, màu vàng rơm, màu xanh da bát, màu be, màu boocđô.

Có cái đẹp của một màu riêng biệt và cái đẹp của một tổ hợp màu. Biểu hiện cao nhất của cảm xúc con người là ở sự hài hòa các màu sắc. Nguyên tắc chung của sự hài hòa các cảm xúc màu sắc là những kết hợp êm dịu nhất được tạo nên bởi các màu hoặc là có sắc thái gần gũi nhau, hoặc là phụ nhau.

Các họa sĩ, các nhà trang trí, những người thợ dệt, những nhà vẽ kiểu quần áo, bàn ghế và các chuyên gia của hàng chục nghề khác nhau là những người tạo nên những kết hợp hài hòa các màu sắc. Sự hài hòa màu sắc là một bộ phận của nghệ thuật "trang điểm". Bản

thân các kết hợp màu có thể rất đa dạng. Chúng được hình thành trên cơ sở khác nhau: gần gũi nhau về sắc thái nào đấy, nhưng khác nhau về độ sáng; tương phản và đủ màu; gồm các màu trung gian giữa các màu thuần khiết. Trong số các kết hợp hài hòa có thể có những kết hợp đôi và kết hợp ba như sau:

- *Những kết hợp đôi*: chàm- da cam, tím- vàng, đỏ tía vàng, đỏ tía- lục, chàm- vàng lục, lam- đỏ.
- *Những kết hợp ba*: đỏ- vàng- chàm, đỏ tía- vàng- lam, đỏ- lục- chàm, vàng- da cam- tím.

Sự hài hòa của kết hợp hai và kết hợp ba được chú ý đến, khi chuẩn y một tượng trưng quan trọng như quốc kỳ và quốc huy. Trên lá cờ của đất nước Xô viết, màu đỏ tía kết hợp với màu vàng của ngôi sao năm cánh, của búa liềm. Việc áp dụng những kết hợp màu sắc hài hòa gần như là một quy tắc trong kiến trúc, trong trang trí vải vóc và đồ gốm, trong việc tạo ra những mẫu quần áo, bàn ghế và những bức tranh. Tất nhiên trong quá trình sáng tạo ra một vật phẩm hay một tác phẩm, nhà họa sĩ tự do lựa chọn các mặt hài hòa cũng như không hài hòa của màu sắc cho phù hợp với tác động cảm xúc của tác phẩm. Việc sử dụng màu sắc phải tuân theo tính thống nhất giữa hình thức và nội dung, phản ánh hiện thực các hiện tượng tự nhiên và đời sống, đáp ứng những yêu cầu của thời trang và phong cách.

5.3. Fianit

Từ này mới được biết cách đây vài năm và chỉ trong một giới chuyên gia khá hẹp. Và từ diễn đàn của Đại hội XXV Đảng Cộng sản Liên Xô, nó đã lan đi khắp cả nước. Việc điều chế được fianit, những tinh thể có độ tinh khiết cao và những tính chất lạ thường đã được nêu lên như một tấm gương về sự hợp tác thành công giữa các nhà bác học Viện Hàn lâm khoa học Liên Xô với các tập thể nhà máy. FIAN là tên viết tắt của tên gọi Viện Vật lý Hàn lâm khoa học Liên Xô mang tên Lebeđev và từ đó có tên gọi "fianit".

Ngắm nhìn những viên đá quý, ai mà không thán phục những tạo

vật này của thiên nhiên, các mặt đá lấp lánh, màu sắc kỳ diệu, rắn chắc lạ kỳ. Theo quan điểm của nhà hóa học, đá quý thực chất là những tinh thể oxit có cấu trúc gần như lý tưởng. Chẳng hạn như ngọc rubi đỏ là tinh thể nhôm oxit có lẫn các ion crom. Theo phương phá do FIAN đề ra, có thể điều chế được ngọc rubi đỏ và các đá quý khác bằng cách nhân tạo. Màu của fianit thực tế là vô hạn. Với độ thuần khiết, rắn chắc và hệ số khúc xạ ánh sáng gần giống "kim cương" của mình, các fianit đã thu hút được sự chú ý của các thợ kim hoàn. Tuy nhiên, các nhà bác học sáng tạo ra những tinh thể đẹp đẽ này lại nghĩ trước hết về một vấn đề khác.

Fianit có những đặc tính quang học khiến chúng tạo nên một độ phóng đại mà cả thạch anh, cũng như thủy tinh quang học đều không thể có được. Có nghĩa là bằng các tinh thể nhân tạo ta có thể tạo ra những thấu kính và những kính lúp có dạng ít lồi hơn và kích thước bé hơn mà vẫn giữ nguyên độ phóng đại. Những máy phát laze quang học tạo ra tia sáng có khả năng đi tới các vì sao cần có những tinh thể tinh khiết đến mức lý tưởng. Những tinh thể như vậy cũng có trong số các fianit. Các chuyên gia lớn nhất trong lĩnh vực vật liệu học đã đánh giá cao những vật liệu mới do các nhà nghiên cứu ở FIAN điều chế. Việc sáng tạo ra những chất bền chắc với những tính chất cơ học, điện, v.v. đã định trước đang mở ra những triển vọng rộng lớn cho việc xây dựng nền kỹ thuật của thế kỷ tương lai, thế kỷ XXI.

Những vật liệu chịu lửa có khả năng chịu được nhiệt độ vài nghìn độ có thể điều chế được từ oxit ziconi và canxi, nhôm và silic, scanđi và canxi. Điều này có thể xem như một phép mầu, bởi vì ai cũng biết rằng vô số những ý định đã được thực hiện trước đây đều đã thất bại. Fianit đã mở đường để tổng hợp những gốm có nhiệt độ cao.

Nguyên tắc mà các nhà bác học Xô viết sử dụng đã cho phép tiến hành các phản ứng với những hợp chất "khó" nhất. Thực tế ta có thể bắt tất cả các nguyên tố của bảng tuần hoàn Đ.I. Menđeleev tham gia vào sự tổng hợp những chất cần thiết. Ban đầu là các oxit và hiện nay

là những hợp chất clorua, florua và những hợp chất khác của các nguyên tố. Sử dụng quá trình luyện kim để điều chế các vật liệu không kim loại đưa lại những kết quả kinh ngạc. Đứng đầu trong lĩnh vực này là tập thể các nhà bác học Liên Xô dưới sự lãnh đạo của Viện sĩ A.A. Prokhorov, người đã được những giải thưởng Lênin và Nobel.

Công nghệ điều chế các vật liệu rất lạ thường. Những nồi dùng để nấu chảy không có thành theo nghĩa bình thường của từ này. Chúng được thay bằng một hàng rào gồm những ống đồng mà nước máy sẽ chảy qua đó. Phối liệu là hỗn hợp các oxit và kim loại được chất vào khoảng không giữa các trụ đồng. Và thế là hình thành "nồi" để nấu chảy. Khi mở máy phát, kim loại được nung bằng điện cảm ứng, nóng chảy và trở thành vật mang nhiệt. Nhiệt độ trong "nồi" gần ba nghìn độ và oxit bắt đầu được nung nóng, hóa lỏng và trở thành dẫn điện. Bộ phận hỗn hợp nằm sát các ống làm lạnh vẫn rắn và nguội và tạo nên thành nồi. Bởi vì đấy cũng chính là chất như trong phần nóng chảy, cho nên trong chất nóng chảy không lẫn tạp chất. Về nguyên tắc là đạt được độ tinh khiết lý tưởng. Khi làm lạnh, chất nóng chảy kết tinh. Cứ sau mười giờ các thiết bị lại cho ra vài kilogam tinh thể diệu kỳ. Có thể điều chế được những tinh thể có màu sắc rất khác nhau và cả những tinh thể hoàn toàn trong suốt. Màu sắc và hình dạng của chúng được quy định bởi thành phần cho trước của phối liệu lò, hỗn hợp ban đầu của các oxit hay các halogenua của kim loại, với kim loại và các ion cho thêm.

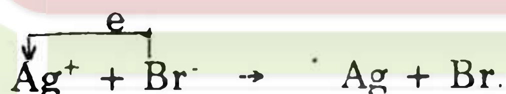
Các nhà bác học của nhiều nước đang nghiên cứu vấn đề điều chế những chất siêu tinh khiết và những vật liệu siêu rắn. Thành tựu của các nhà nghiên cứu Liên Xô, những người đi đầu trong lĩnh vực này của khoa học thế giới, đã được toàn thế giới công nhận. Tại một hội nghị quốc tế, trong báo cáo của nhà bác học Mỹ "Sự phát triển các tinh thể trong năm hai nghìn" có nhận xét rằng nấu chảy các oxit theo phương pháp do các cộng tác viên FIAN đề ra ở Maxcơva là một trong những thành tựu to lớn trong vật liệu học về tạo ra và sử dụng

những nhiệt độ siêu cao để tổng hợp các vật liệu chịu nhiệt độ cao.

5.4. Ánh sáng và bóng đen

Ánh sáng gây ra nhiều phản ứng hóa học. Khi bàn về vai trò của ánh sáng trong hóa học, người ta thường hay bắt đầu từ chụp ảnh. Thật vậy chỉ cần một dòng ánh sáng đi qua một vật kính trong khoảng mấy phần trăm giây, tác dụng lên phim, thì lập tức trên mặt phim đã xảy ra những biến đổi, tạo thành "ảnh ẩn". Dưới ánh sáng đỏ của buồng ảnh ta không nhìn thấy nó, nhưng khi phim được nhúng vào dung dịch thuốc hiện hình, thì ảnh sẽ hiện ra. Nơi nào tia sáng tiếp xúc với các hạt li ti của nhũ tương ảnh, thì chúng đem lại và phác họa rõ đường viền của các vật chụp.

Các sóng ánh sáng mang năng lượng và năng lượng ấy được các nguyên tử hấp thụ, nhũ tương ảnh gồm các hạt bạc clorua, bromua hay iođua. Trong trường hợp này các ion clo, brom hay iot hấp thụ ánh sáng và nhờ năng lượng của sóng ánh sáng, electron chuyển từ anion sang cation:



$$Ag^+ + Br^- \rightarrow Ag + Br$$

Kết quả sinh ra các nguyên tử bạc và halogen. Trong các hạt nhũ tương ảnh xuất hiện những hạt bạc kim loại nhỏ. Ở những trung tâm này khi chế hóa với thuốc hiện hình nó là một chất khử (ví dụ như hiđroquinon), thì lắng đọng những lượng bạc mới, cho nên toàn bộ hạt bị ánh sáng chạm đến dần dần tích tụ thành các hạt kim loại và đồng thời đen lại. Các nguyên tử halogen dần dần hóa hợp thành phân tử và đi vào dung dịch thuốc hiện hình bao quanh. Ánh sáng trong phản ứng này là nhân tố tạo điều kiện cho việc chuyển electron. Tác dụng trực tiếp của ánh sáng lên phim làm cho nó đen lại và chỉ ở những chỗ in hình vật chụp là nhũ tương ảnh không bị tác dụng đến. Sau khi đặt bản âm lên giấy ảnh và che ánh sáng tác dụng lần nữa thì nền đen trở lại sáng, ảnh trở thành đen, ta có được bản dương (hình 37).



Hình 37. *Bản âm (bên trái) và bản dương.*

Sự chế hóa với thuốc định ảnh đẩy bạc halogenua khỏi những nơi không được chiếu sáng của giấy ảnh. Nếu không thì bản dương sẽ đen lại khi ánh sáng chiếu vào. Phần năng lượng do nguyên tử hấp thụ được liên hệ với tần số dao động ν của sóng ánh sáng bằng phương pháp Planck:

$$\varepsilon = h\nu,$$

trong đó: h là hệ số tỉ lệ, bằng $6{,}62.10^{-27}$ ec.s. Vì vậy bước sóng ánh sáng càng ngắn, lượng tử ánh sáng tương ứng càng lớn, thì phạm vi các phản ứng do ánh sáng gây ra càng rộng. Định luật cơ bản của quang hóa là định luật Einstein (định luật tương đương). Theo định luật này, một lượng tử được hấp thụ làm biến hóa một phân tử; $6{,}02.10^{23}$ lượng tử, hay "một mol lượng tử" bằng 1 einstein, do đó bằng $6{,}02.10^{23}\ h\nu$, thay tần số ν bằng c/λ, trong đó c là tốc độ ánh sáng (3.10^{10} cm/s), ta sẽ có:

$$h\nu = 1{,}983.10^{-8}.\frac{1}{\lambda}$$

Bước sóng λ sẽ được biểu diễn bằng nanomet. Vì vậy một einstein bằng $6{,}02.10^{23}.1{,}98.20^{-8}.\ 1/\lambda = 1{,}19.10^{16}.\ 1/\lambda$ ec. Bước sóng ánh sáng 300nm ứng với $3{,}96.10^{12}$ec $= 3{,}96.10^{9}$J.

Những bức xạ sóng ngắn (ví dụ như Rơnghen, tử ngoại) có các tần số dao động cao và do đó có những lượng tử lớn. Ngược lại các tia

đỏ và hồng ngoại có các tần số thấp và do đó có những lượng tử bé. Vì vậy nếu ta chiếu các tia hồng ngoại lên phim đã chiếu sáng, nhưng chưa được chế hóa với thuốc hiện hình, thì ảnh ẩn "bị xóa đi". Những lượng tử nhỏ của bức xạ hồng ngoại đủ để làm công việc đẩy các electron khỏi các nguyên tử bạc và các electron vượt qua "vùng dẫn" quay trở lại nguyên tử brom.

Quá trình do lượng tử ánh sáng được hấp thụ gây nên trực tiếp gọi là quá trình sơ cấp. Những phản ứng thứ cấp tiếp theo đôi khi thu hút vào quá trình những lượng phân tử rất lớn. Đó là trường hợp, nếu do hấp thụ phản ứng dây chuyền bắt đầu xảy ra; khi ấy, ứng với mỗi lượng tử hấp thụ sẽ có rất nhiều phân tử chuyển hóa. Mặt khác, trong các phản ứng quang hóa, sự khử hoạt các phân tử đã hấp thụ lượng tử có thể xảy ra trước khi chuyển hóa hóa học diễn ra, do va chạm với những phân tử khác chẳng hạn. Trong trường hợp này ứng với mỗi lượng tử được hấp thụ chỉ có một số ít phân tử đã phản ứng. Hiệu quả của phản ứng quang hóa được đặc trưng bằng tỉ số:

$$\nu = \frac{\text{số phân tử của sản phẩm phản ứng}}{\text{số lượng tử được hấp thụ}}$$

Tỉ số này được gọi là suất lượng tử; nó có thể thay đổi trong một phạm vi rộng (từ phần mười triệu đến hàng trăm nghìn). Chẳng hạn trong phản ứng dây chuyền giữa hiđro với clo, suất lượng tử bằng 10^5, nghĩa là mỗi lượng tử làm xuất hiện một trăm nghìn phân tử HCl, còn khi ánh sáng trông thấy làm phai màu thuốc nhuộm xanh metylen, suất lượng tử không quá 10^{-4}.

Phản ứng oxi hóa - khử với bạc halogenua do ánh sáng dẫn đến sự tạo thành các nguyên tử bạc và halogen. Những nguyên tử này có các electron không cặp đôi tương tác với nhau, tạo ra các phân tử halogen và những tinh thể bạc nhỏ li ti. Do đó có thể nói rằng ánh sáng đã phá vỡ cặp electron thực hiện liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử bạc halogenua.

Ảnh màu đầu tiên ra đời vào năm 1906. Nó có màu xanh chàm,

bởi vì thuốc hiện hình được dùng là một hợp chất tạo màu xanh chàm với bạc bromua. Thế là người ta đã tìm ra một điều cơ bản - đó là nguyên tắc định hình trên kính ảnh hay phim ảnh được phủ một lớp bạc bromua. Sử dụng các thuốc hiện hình khác nhau tức là các thuốc nhuộm có cấu tạo khác nhau, có thể nhận được những ảnh có màu sắc khác nhau. Muốn vậy người ta dùng giấy ảnh hay phim nhiều lớp; tổng bề dày của tất cả các lớp không lớn: 15-25μm.

Mỗi lớp chỉ bắt những tia có một màu nhất định nào đó. Bạn đọc có thể hỏi: thế thì phải cần mấy chục lớp? Không, toàn bộ các chất màu khác nhau mà con người phân biệt được có thể tạo ra bằng cách tổ hợp ba màu cơ bản. Điều này đã được nói đến ở chương đầu. Khi chồng lên nhau một cách tương ứng theo những tổ hợp đỏ, lục và chàm khác nhau ta thực sự có được tất cả các màu của cầu vồng. Vì vậy người ta chỉ dùng ba lớp bắt ánh sáng. Lớp ngoài cùng và là trên cùng bắt các tia chàm. Người ta không đưa chất màu vào lớp này, bởi vì bản thân bạc bromua bắt các tia này. Tiếp theo lớp trên cùng người ta phủ một lớp lọc sáng - lớp vàng để ngăn tất cả các tia chàm và không cho chúng tác động đến bạc bromua ở lớp thứ hai và lớp thứ ba. Người ta làm cho lớp thứ hai bắt tia lục, còn lớp thứ ba là lớp dưới cùng thì bắt tia đỏ.

Có lẽ với mỗi lớp, ta cần phải dùng một loại thuốc hiện hình riêng để tạo nên ba chất màu tương ứng. Thế nhưng người ta làm giản đơn hơn. Người ta dùng một loại thuốc hiện hình cho tất cả ba lớp.Trong tất cả các lớp đều tạo ra những sản phẩm oxi hóa. Và đến lúc này người ta mới dùng những hợp chất tạo ra với các sản phẩm này những chất màu có màu sắc nhất định.

Nếu ta muốn có một bản âm, để sau đó in ra các ảnh màu, ta phải chú ý đến một đặc điểm. Tương tự như bản âm đen - trắng bình thường, bản âm này cần phải chứa chất màu có màu sắc phụ với các màu của đối tượng đã chụp:

Màu của đối tượng	*Màu của chất màu ở bản âm*
Chàm	Ở lớp I - vàng
Lục	Ở lớp II - đỏ tía
Đỏ	Ở lớp III - lam

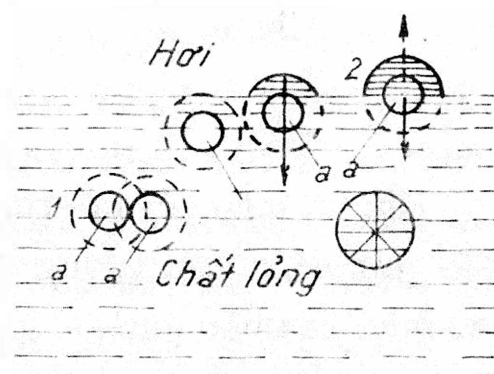
Khi in, màu của đối tượng được phục hồi ở hình bản dương, bởi vì giấy ảnh có cơ cấu tương tự như phim và tạo ra những màu phụ với các màu của bản âm.

5.5. Sơn màu

Trong suốt quyển sách, tác giả đã cố tránh từ "sơn". Mặc dù người ta rất thường hay dùng chúng để tạo những bức tranh nghệ thuật, những màu hoa của các loại vải, để tạo ra những trang trí tiện nghi của thành phố, để giữ cho tất cả máy móc khỏi bị ăn mòn và dùng vào nhiều việc khác. Vâng, người ta sơn bằng sơn, nhưng đó không phải là một hợp chất, mà là một hỗn hợp của nhiều chất (vô cơ hoặc hữu cơ có màu) với các dung môi và chất kết dính khác nhau. Dựa vào loại dung môi và chất kết dính, người ta phân ra sơn dầu, sơn men, sơn keo, sơn nhũ, v.v. Về nguyên tắc, sơn phải chứa chất màu và chất tạo màng có khả năng phủ lên bề mặt thành một lớp mỏng.

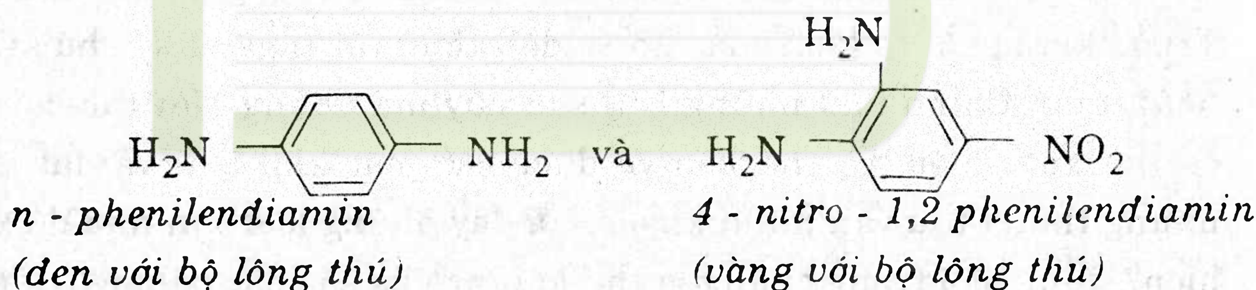
Sơn phổ biến nhất là sơn dầu: trong sơn này dung môi là dầu sơn. Trước kia người ta khai thác nó từ dầu thực vật (ngày nay chủ yếu là nhân tạo). Chính nhờ những loại sơn này mà những kiệt tác hội họa có thể xuất hiện, có thể bảo vệ được các mặt kim loại và đạt được những thành tựu văn minh khác. Mới đây những loại sơn nhũ đã xuất hiện. Dung môi trong chúng là thể lơ lửng của các hạt polime (thường là vinylaxetat) trong nước. Điều kiện căn bản để áp dụng bất kỳ một loại sơn nào là nó phải có khả năng phủ lên bề mặt thành một lớp dày đặc và vững chắc. Các phân tử chất ở lớp trên cùng cần phải liên kết vững chắc với sơn. Nếu không như vậy thì bề mặt sơn không chắc và không bao lâu sau có thể bị phá hủy. Cơ chế sơn như sau:

Các phân tử ở phía bên trong chất được bao bọc bởi các phân tử khác và do đó chịu tác động đồng đều từ khắp mọi phía (hình 38). Nhưng ở lớp bề mặt thì trường lực của chúng chỉ được điều chỉnh ở phía chất, còn ở phía không khí nó vẫn còn tự do. Và chính các phân tử chất sơn xâm nhập vào trường lực này (hình 39). Vai trò của dung môi là làm cho chất sơn tiếp xúc mật thiết với bề mặt. Nếu chất sơn là chất hữu cơ, thì có thể có phản ứng trực tiếp. Dầu sơn trong các loại sơn dầu, chất polime trong các loại sơn nhũ, các thuốc thử hóa học đặc biệt khi sơn bằng các thuốc sơn hữu cơ - tất cả chúng đều đóng vai trò thuốc hãm các phân tử chất có màu nằm trên bề mặt.



Hình 38. Sự khác nhau ở những lực tác dụng lên phân tử ở phía bên trong chất (1) và ở trên bề mặt (2). Các ký hiệu: a - bán kính phân tử, r- bán kính tác dụng của các lực.

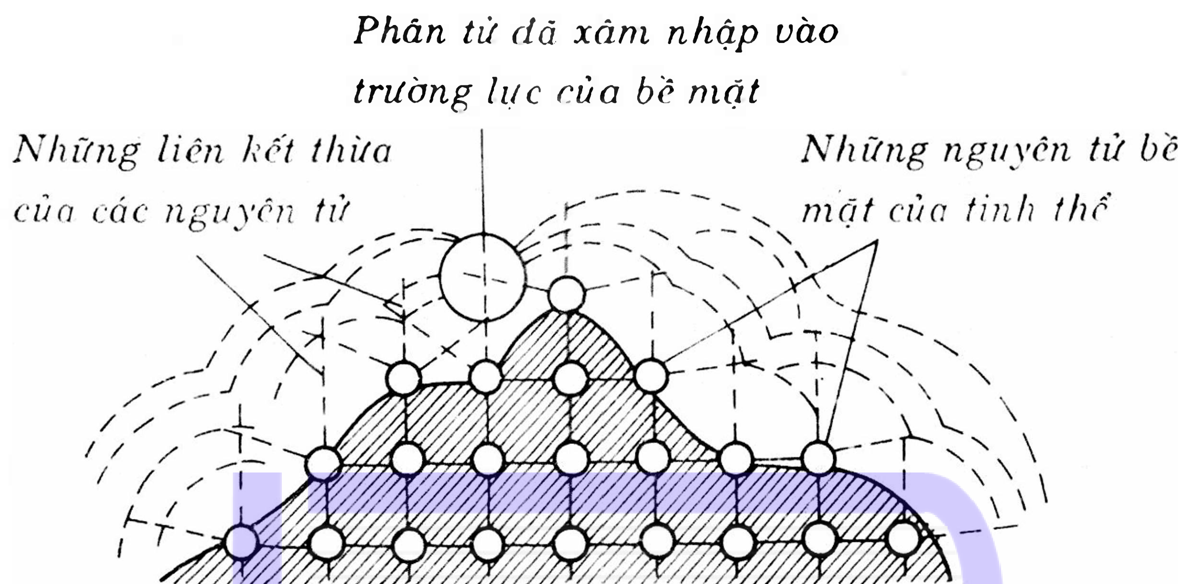
Để làm ví dụ, ta hãy xét cách tạo cho bộ lông da cừu có màu da hổ. Hóa học giúp làm việc này đấy. Muốn vậy nó phải dùng những thuốc màu đặc hiệu - những dẫn xuất không màu của amin thơm và phenol:



n - phenilendiamin (đen với bộ lông thú)

4 - nitro - 1,2 phenilendiamin (vàng với bộ lông thú)

Người ta không bôi ngay chúng lên bộ lông thú. Phải làm cho bề mặt bộ lông thú dễ bắt các amin và phenol và muốn vậy tẩm nó với các chất cắn màu đicromat (hỗn hợp kali đicromat và axit sunfuric) hay sắt sunfat. Các chất cắn màu tác động đến các sợi lông trong suốt một ngày đêm và chỉ sau 24 giờ hãm như vậy, người ta mới bắt đầu

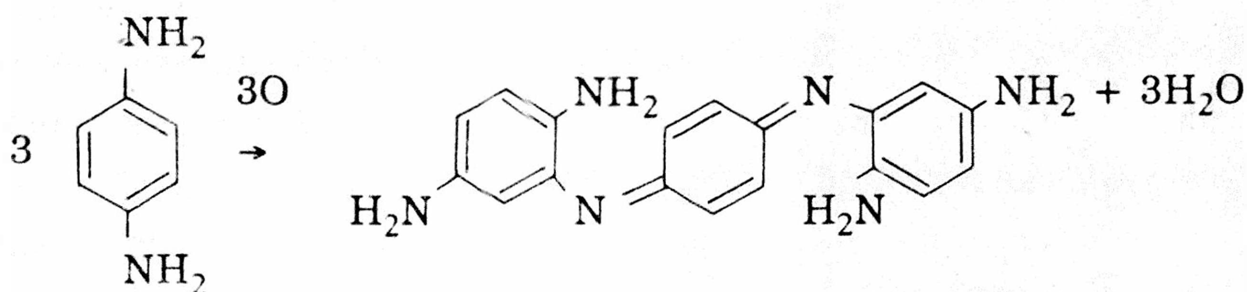


Hình 39. *Trạng thái các nguyên tử trên bề mặt chất.*

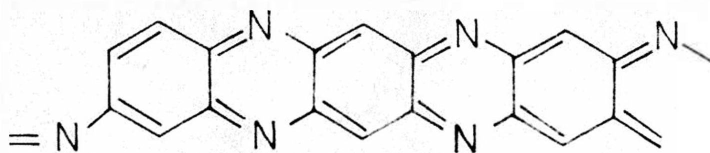
bôi các dung dịch sơn lên lông da thú. Tùy theo ý muốn của chúng ta, bộ lông da cừu có thể biến thành bộ lông da "hổ" hay bộ lông da "báo". Muốn có màu lông da hổ?, thì phải bôi *n* - phenylenđiamin và 4-nitro-1,2-phenylenđiamin xen kẽ nhau thành những sọc. Còn nếu bôi sơn đen thành những chấm chấm, thì sẽ có màu lông da báo. Thật ra sẽ không thấy rõ ngay như vậy, bởi vì các hợp chất được bôi lên - các dẫn xuất của amin và phenol - là những chất không màu. Chỉ sau một loạt phản ứng hóa học trên mặt lông da thú, chúng mới biến thành các phân tử polime có màu.

Quá trình hóa học tạo màu bắt đầu từ chỗ oxi hóa các hợp chất thơm được bôi lên mặt các sợi lông. Các chất không màu được "hiện hình" bằng hiđro peoxit.





Tiếp đó xảy ra quá trình polime hóa những bán thành phẩm được tạo thành. Mạch các liên kết trùng hợp dài ra và cường độ màu tăng lên:



Đen

Để bắt chước màu giống hơn và tinh vi hơn, người ta cho thêm vào những chất đặc biệt, chúng không làm cho lông thú có màu, nhưng chúng cùng với những bán thành phẩm (ở các giai đoạn trung gian của quá trình) hoặc với các thuốc sơn tạo ra những sắc thái màu hấp dẫn.

Đôi khi ta nghe nói sơn cũ bền hơn sơn hiện đại. Để chứng minh điều đó, người ta dẫn ra những tranh bích họa, những bức tượng thánh hay những bức tiểu họa màu trong các bản chép tay cổ. Sự so sánh như vậy là không đúng mực, bởi vì đây là những sự thể khác nhau. Sự nhầm lẫn này có hai chỗ sai. Một là đa số các thuốc sơn hiện đại xuất hiện cách đây tương đối không lâu và vì vậy không có gì để so sánh với chúng cả. Hai là đa số các chất màu cổ là những hợp chất khoáng vô cơ, các muối và các oxit. Chúng không bị thay đổi theo thời gian, nếu không có một tác động hóa học đặc biệt, bởi vì các nguyên tố tham gia vào các chất màu đó nằm ở trạng thái ổn định y như chúng có trong thiên nhiên. Mà các khoáng chất trên Trái Đất thì tồn tại hàng triệu năm. Còn các chất màu vô cơ, loại cổ cũng như hiện đại, thường thường là những hợp chất được lấy từ nguyên liệu khoáng chất hoặc được chế dưới dạng và hình thức giống các hợp chất thiên nhiên. Thông thường đó là những chất rắn không tan trong nước và trong các chất lỏng hữu cơ.

Nếu chỉ xét các chất màu vô cơ, thì chúng chịu đựng như nhau đối với các tác động bên ngoài, bất kể là chúng được điều chế hôm nay

hay vài thế kỷ trước đây. Chúng bị phá hủy y như tất cả các hợp chất vô cơ bị thay đổi trạng thái do những quá trình hóa học nào đó vậy. Thông thường các chất màu không phải là những hợp chất hóa học riêng biệt, mà là hỗn hợp của nhiều chất. Khi điều chế các chất màu vô cơ, người ta không nhằm chế ra những hóa chất riêng biệt, nếu như không vì những hoàn cảnh đặc biệt đòi hỏi. Điều tối quan trọng là hỗn hợp điều chế được phải có những tính chất xác định mà cái chính là màu và cường độ, nghĩa là những thuộc tính quý giá trong bất kỳ chất màu nào.

5.6. Sơn phát quang

Trong các máy bay của bọn phát xít bị bắn rơi trong các trận không chiến trong thời kỳ Chiến tranh Vệ quốc vĩ đại, người ta đã tìm thấy những thiết bị và những bản đồ địa phương được tô những thuốc màu có khả năng phát sáng trong tối. Ban đêm trong buồng lái tối đen, chỉ cần bật nguồn tia tử ngoại không nhìn thấy, thì lập tức các bộ phận chỉ báo của các thiết bị, các vật định hướng trên bản đồ và đường bay đã vạch định bắt đầu phát sáng. Ngày nay những loại sơn phát quang như vậy không còn là điều lạ nữa. Chúng được bán tự do hơn một phần tư thế kỷ rồi. Người ta sử dụng chúng để làm những quảng cáo rực rỡ, xác định những khuyết tật của bề mặt, để tô màu các loại vải, bổ sung vào mỹ phẩm và đồ giải khát. Cơ sở của các loại sơn này là hiện tượng huỳnh quang.

Các phân tử chất hấp thụ những lượng tử năng lượng nào đó và rồi "phát ra" những tia có bước sóng khác. Bề mặt được sơn chất phát huỳnh quang, dưới tác dụng của tia tử ngoại, bắt đầu phát sáng bởi vì các phân tử phát ra những lượng tử của vùng phổ trông thấy.

Trên cơ sở các thuốc màu phát huỳnh quang, người ta chế ra những loại sơn huỳnh quang. Người ta đưa thuốc màu hay hỗn hợp các thuốc màu vào thành phần sơn. Cùng với các nhựa tổng hợp chúng tạo ra sơn men. Người ta dùng chúng để làm các bộ phận chỉ đường, các biển báo, những quảng cáo ban ngày và ban đêm. Thường

thường những thuốc màu đó hấp thụ các sóng ngắn và có màu vàng. Kết hợp một số thuốc màu phát huỳnh quang, ta có thể có được một màu phát quang bất kỳ. Do các biến hóa liên tục bởi hai hay ba chất phát quang, ta có thể tạo ra những màu sặc sỡ trong miền phổ có bước sóng dài nhất, trong miền tia da cam và tia đỏ. Những màu này dùng để sơn những vật nhằm làm cho người ta dễ nhận ra chúng (thuyền phao cấp cứu, quần áo phi công vũ trụ, các máy bay hàng không ở vùng cực). Nhãn hiệu máy bay được sơn bằng các loại sơn huỳnh quang có thể nhận ra cách 20 km.

Họa sĩ Nga nổi tiếng Nikolai Konxtantinovits Rerikh những năm cuối đời làm việc ở Ấn Độ đã đạt được một hệ quả phi thường trong việc vẽ tranh phong cảnh. Ông đã cho thêm thuốc màu phát huỳnh quang vào những thuốc sơn dùng để vẽ các bức tranh. Những người xem tranh của N.K. Rerikh có thể nhìn thấy tường tận cảnh bầu trời rực hồng lúc hoàng hôn hay cảnh những đỉnh núi ngời sáng.

Hơn nữa việc áp dụng các thuốc sơn phát quang với các sơn bình thường cho phép tạo ra hai cảnh trên cùng một bức tranh. Một cảnh thì nhìn thấy dưới ánh sáng bình thường, còn cảnh kia thì nhìn thấy dưới ánh sáng tử ngoại. Về nguyên tắc, phương pháp này cho phép không phải thay đổi các đồ trang trí trong nhà hát, mà chỉ cần thay đổi ánh sáng.

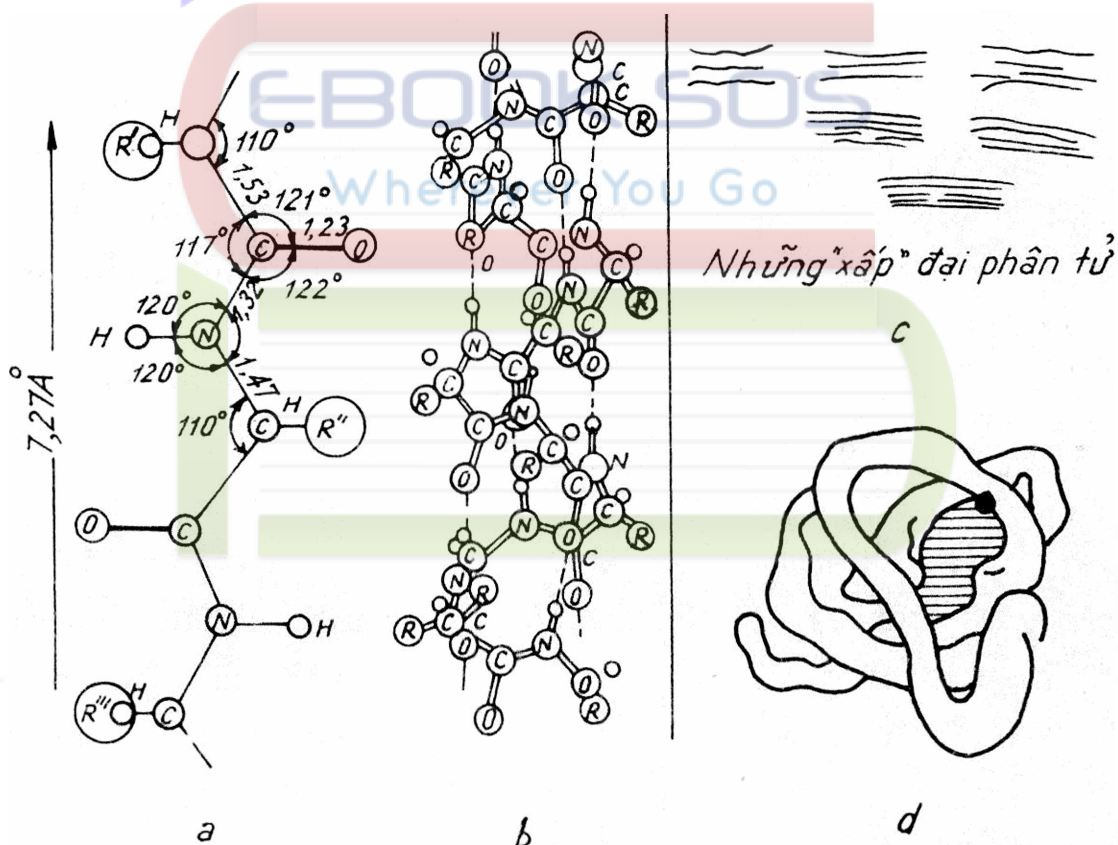
Để tẩy trắng, trong thành phần bột giặt người ta cũng đưa vào các chất phát quang không màu. Chúng hấp thụ các tia tử ngoại của phổ Mặt Trời và làm cho vải phát ra huỳnh quang màu chàm nhạt. Màu chàm là màu phụ với màu vàng, hòa lẫn với nó và cho ra màu trắng tinh. Ta không phải lơ vải đã được giặt bằng loại bột có chất tẩy trắng quang học. Công nghiệp của chúng ta sản xuất hai loại chất chất tẩy trắng: chất tẩy trắng trực tiếp và chất tẩy trắng axit.

5.7. Bí mật của các polime đỏ thắm

Bạn hãy tưởng tượng, tay bạn đang cầm những ổ trục, những ống lót và những bánh răng màu đỏ thắm và màu xanh lam đẹp đẽ. Được

chế tạo bằng các chất poliamit (một trong những chất poliamit tiêu biểu nhất là capron), chúng nhẹ và chắc. Bạn có thể phân vân: người ta sơn những màu đẹp như thế này để làm gì đối với những chi tiết nằm tận trong lòng máy móc và luôn luôn tiếp xúc với dầu mỡ. Có lẽ bạn rất đỗi ngạc nhiên khi biết rằng những ổ trục, những ống lót và những chi tiết cũng làm bằng chất polime ấy mà "không có màu" thì sẽ chóng hỏng hơn rất nhiều.

Những thuốc màu trong polime không chỉ phục vụ mục đích trang trí, mà còn làm cho polime chịu tải trọng tốt hơn. Thực chất của sự cộng tác này là ở chỗ, thuốc màu làm cho cấu trúc của hợp chất cao phân tử được đồng đều và hoàn chỉnh hơn. Bởi vì khi trùng hợp và sau đó là kết tinh, các mạch dài của phân tử polime được sắp xếp thành từng xấp (hình 40).



Hình 40. *Cấu trúc các phân tử polime có một số trình tự:*
a - thẳng; b- xoắn ốc; c- "thành xấp"; d- hình cầu (một trong số bốn hình cầu của hemoglobin).

Giữa các phân tử xuất hiện các liên kết. Các đại phân tử trong "xấp" càng có trình tự và càng định hướng, thì chúng liên kết với nhau càng chắc. Hình vẽ cho thấy sự sắp xếp các phân tử trong "xấp" theo thứ tự tăng dần độ chắc của nó. Ở đây có sự chuyển liên tục từ những tiếp xúc riêng lẻ của các phân tử đến những vùng lớn có cấu trúc tinh thể có trình tự. Sau đó các xấp này quấn tròn lại, tạo thành cuộn giống như một cuộn chỉ dài. Hình dạng của cuộn giống hình dạng khối elipxoit và được gọi là "sperolit". Kích thước của các phân tử lớn hơn kích thước ngang của chúng hàng trăm và hàng nghìn lần, còn ở trạng thái cuộn tròn, chiều dài lớn hơn chiều ngang của sperolit không quá 10 lần, nghĩa là phân tử đã cuộn lại một nghìn lần.

Để cấu trúc được bền chắc, phải tạo ra những sperolit gần như có cùng một kích thước. Muốn vậy người ta đưa những mầm tạo cấu trúc hoặc là vào thành phẩm polime, nhưng hãy còn lỏng, hoặc tốt hơn là vào monome trước khi bắt đầu polime hóa. Người ta dùng than muội, than chì, oxit của một số kim loại. Tuy nhiên các tấm kết tinh này lại thụ động nghĩa là chúng không cản trở sự polime hóa nhưng cũng không tác động tích cực đến quá trình. Vả lại chúng sắp xếp cũng không đồng đều lắm trong khối polime.

Các thuốc màu tác động một cách hoàn toàn khác trong polime. Chúng có một loạt ưu thế so với các chất phụ gia trơ. Một là chúng tan rất tốt trong polime. Khi tạo thành các xấp, chúng không gây nên sự không đồng đều trong cấu trúc và không cản trở các đại phân tử "xếp" thành xấp. Hai là khi bắt đầu tạo thành các cuộn sperolit, các thuốc màu là những tấm kết tinh, tạo ra những elip gần hoàn toàn như nhau. Kích thước chỉ khác nhau có ba micron (từ 12 đến 15). Sự hỗ trợ như vậy của thuốc màu ảnh hưởng tốt đến tính chất của sản phẩm làm bằng polime có màu. Tỉ trọng của nó đồng đều trong toàn bộ sản phẩm. Bởi vì những lỗ hổng bên trong trở nên ít hơn, nên độ co ngót giảm xuống rất nhiều. Do đó có thể chế tạo những vật đúc có độ chính xác cao hơn trước đây rất nhiều. Một khi độ ngót đã giảm,

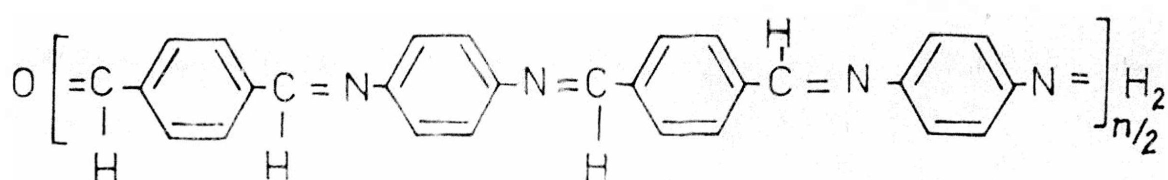
thì ứng suất trong là nguyên nhân cơ bản của những hư hỏng quá sớm cũng trở nên ít hơn. Thời hạn phục vụ của những chi tiết làm bằng các chất polime như vậy đã tăng lên.

Những nghiên cứu và những cuộc thử nghiệm công nghệ đã chứng tỏ rằng chất cho thêm vào polime tốt nhất là thuốc sơn màu đỏ thẩm và được gọi là "caprosol đỏ thẩm C" và thuốc sơn màu chàm - được gọi là "xanh phtaloxianin". Những thuốc màu này là những thuốc màu phổ biến nhất và được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Vì vậy việc áp dụng rộng rãi chúng để sản xuất các ổ trục, ống lót, bánh răng là không có gì khó khăn lắm. Ngoài ra, những bánh răng và những ống lót như vậy còn đưa lại một niềm vui thẩm mỹ. Màu đỏ thẩm và màu xanh lam tươi đẹp của chúng làm cho ta thích mắt, dễ chịu.

5.8. Thuốc nhuộm polime

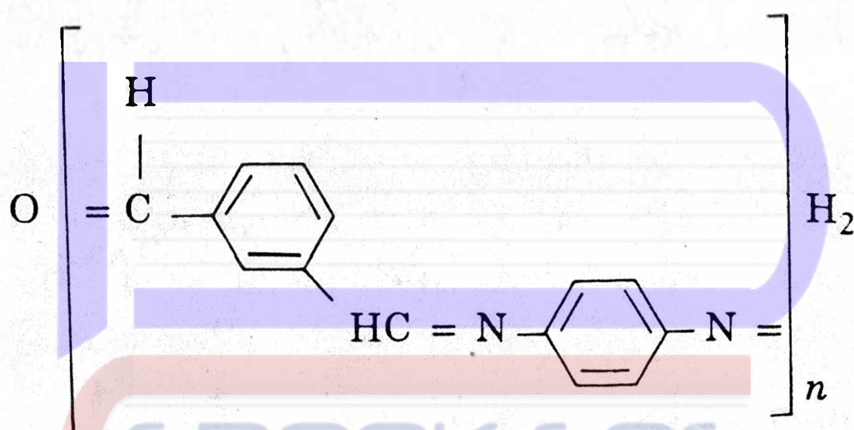
Nhưng cũng có những thuốc nhuộm mà bản thân chính là những polime. Một trong những loại hợp chất thú vị nhất này là những chất được gọi là bazơ poliship. Những polime này kết hợp cùng một lúc một loạt những tính chất kỳ diệu của polime và thuốc nhuộm: tính chịu nhiệt của polime và tính nhạy nhiệt của thuốc nhuộm; tính dẫn điện của một chất bán dẫn với tính cảm quang, tính chất quang hóa và quang học của phân tử có chứa các liên kết liên hợp. Chúng ta hãy xét cách thể hiện những kết hợp không bình thường này của một trong những đại diện của loại cấu trúc đã nêu: chất tương tự polime đơn giản nhất trong các azometin thơm, đó là N = *n* - benzilidenilin.

Trong đó *n* là số vòng, bằng 3 hoặc 4. Đây chỉ là một trong những

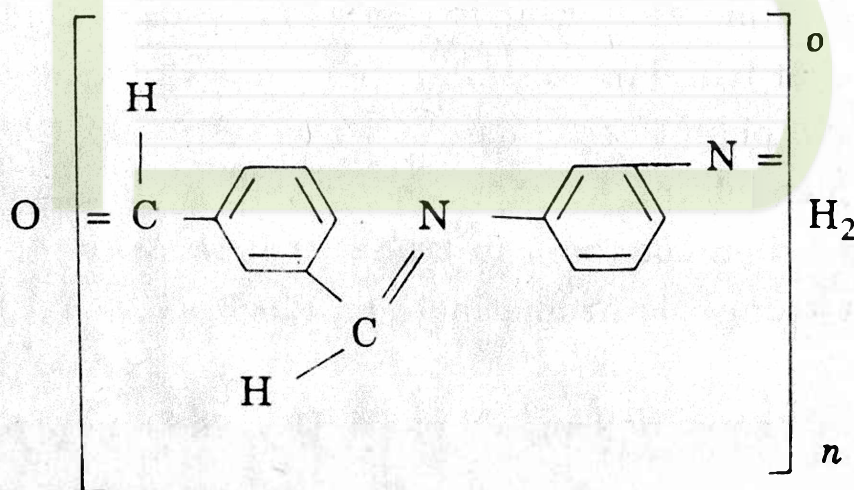


cấu trúc có thể có của nó.

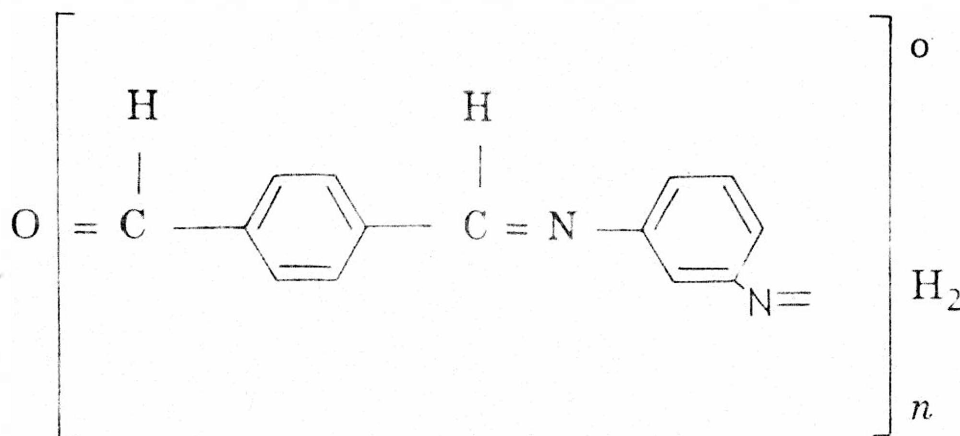
Tất cả chúng đều có huỳnh quang, độ sáng và màu của huỳnh quang thay đổi khi đun nóng và khi thay đổi cấu trúc. Trên đây chỉ là một trong những dạng có thể có của hợp chất. Cả hai vòng benzen tham gia vào phân tử đều có các chất thế ở vị trí para. Màu của nó là lục - vàng nhạt. Nhưng nếu ở vòng benzen thứ nhất các chất thế nằm ở vị trí meta,



còn ở vòng thứ hai chúng nằm ở vị trí para thì màu của nó là lục. Chính màu này cũng sẽ có trong trường hợp khi cả hai nhân benzen đều có các nhóm thế ở vị trí meta:



Màu trở thành lục khi có cách tổ hợp như sau: ở vòng thứ nhất các nhóm thế ở vị trí para, còn ở vòng thứ hai có các nhóm định hướng meta:



Dải có bước sóng 580μm được giữ nguyên trong phổ hấp thụ của tất cả các cấu trúc. Nó được quyết định bởi bộ phận trung tâm của phân tử - bởi tổ hợp các liên kết liên hợp của hai vòng benzen được nối liền bằng cầu liên kết - CH = N - . Đỉnh thứ hai trong phổ với những tổ hợp hoặc là làm cho màu sâu hơn nhiều, hoặc chỉ sâu vừa vừa (đến da cam) gắn liền với các nhóm mang màu bao gồm những nhóm cuối: >C = O, — NH_2. Sự đun nóng ảnh hưởng đến độ linh động của các electron và làm thay đổi màu dung dịch phát huỳnh quang từ lục - vàng nhạt sang da cam.

Bởi vì trạng thái của phân tử, hay nói chính xác hơn là khả năng dự trữ năng lượng của electron, phụ thuộc vào môi trường xung quanh nó, nên bằng cách chọn dung môi thích hợp ta có thể làm thay đổi cường độ phát quang. Ví dụ trong axit axetic, polime phát huỳnh quang sáng hơn so với trong benzen, bởi vì phân tử CH_3COOH phân cực (mặc dù với mức độ tương đối bé), còn C_6H_6 là một phân tử không phân cực.

Do có khả năng làm thay đổi đáng kể mật độ electron và rất nhạy với tác động của ánh sáng, những hợp chất này trở thành những vật liệu đầy triển vọng trong việc ứng dụng chúng để làm thuốc nhuộm và làm chất polime.

5.9. Hiệu ứng quang điện trong các màng mỏng của thuốc nhuộm

Trong những năm gần đây, người ta quan tâm nhiều đến việc

nghiên cứu các chất bán dẫn hữu cơ và đặc biệt là hiệu ứng quang điện của nó. Vật liệu có triển vọng với mục đích này là những thuốc nhuộm tạo thành hợp chất với các phân tử vô cơ. Sở dĩ người ta đặc biệt chú ý đến những hợp chất như vậy là vì hiệu ứng quang điện trong các trường hợp này cho phép tìm ra cấu trúc bên trong của chất. Điều này giống như trường hợp nghiên cứu mà trong toán học có tên gọi là "chứng minh phản chứng". Biết được cái gì gây ra sự thay đổi màu, ta có thể đối chiếu những biến đổi ấy với các đặc điểm của kiểu phân tử đang nghiên cứu, và sau đó dự đoán được cấu trúc của phân tử đã cho.

Một trong những hợp chất thích hợp với loại nghiên cứu này là gali hiđroxit phtaloxianin, một chất bán dẫn hữu cơ và thuốc nhuộm. Nếu ta phủ những màng mỏng của hợp chất này lên nền phim làm bằng thủy tinh quang học có phủ một lớp thiếc (IV) oxit dẫn điện, thì khi chiếu sáng màng hữu cơ này, độ dẫn của nó thay đổi. Khi làm thay đổi các điều kiện tạo thành và định hình các màng gali hiđroxit phtaloxianin trên bề mặt, ta sẽ có những lớp có độ cảm quang khác nhau.

Hiệu ứng quang điện trong các màng mỏng của thuốc nhuộm có ý nghĩa đối với việc nghiên cứu các máy thu ảnh, dùng cho những tín hiệu ánh sáng vô cùng bé. Khi thiết bị như vậy làm việc, một dòng điện cực bé (bé đến mức có thể) đi qua màng thuốc nhuộm. Tia sáng vừa đập vào màng, dù là một tia sáng rất yếu đi nữa, thì lập tức trong nó xuất hiện một dòng điện mạnh. Bởi vì hợp chất này là thuốc nhuộm, nên dễ hiểu rằng nó chỉ bắt một dạng bức xạ nhất định. Ta có thể chọn được những chất bán dẫn có thể phản ứng với bức xạ hồng ngoại, với ánh sáng trông thấy có bước sóng xác định và thậm chí còn với ánh sáng tử ngoại nữa.

5.10. Thuốc giải độc cứu người

Thuốc giải độc là loại thuốc sử dụng rộng rãi trong y học. Người ta uống chúng để ngăn chặn hậu quả của những trường hợp ngộ độc

nặng. Trong số chúng có các thuốc nhuộm: rivanol, tripaflavin, xanh metylen. Xanh metylen là thuốc giải độc khi bị ngộ độc những chất như kali xianua, axit xianhiđric, khí cacbon monoxit (cacbon (II) oxit) và đihiđro sunfua. Người ta tiêm nó dưới dạng dung dịch rượu loãng, vào tĩnh mạch của người đã bị ngộ độc những chất trên.

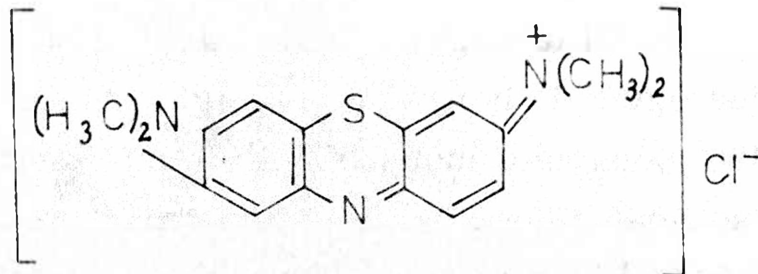
Xanh metylen giống như một loại men - một chất xúc tác sinh học, tham gia vào hoạt động của hệ hô hấp trong cơ thể. Khi mạch chuyển oxi đến các tế bào của cơ thể bị tắc do tác dụng của chất độc, cacbon monoxit hay đihiđro sunfua, thì xanh metylen có khả năng đến cứu. Nó có khả năng bị khử và bị oxi hóa thuận nghịch, nhận và cho hai nguyên tử hiđro. Do đó xanh metylen có thể làm nhiệm vụ chất chuyển hiđro. Nó lấy hiđro từ các hệ sinh hóa bên trong cơ thể, chuyển cho oxi và cuối cùng là tạo nước.

Những công trình nghiên cứu các chất xúc tác sinh học đã được tiến hành trong một thời gian dài trong phòng thí nghiệm của giáo sư L.A.Nikolaev. Thuốc nhuộm xanh metylen có thể xem là mẫu của một trong các loại chất xúc tác sinh học như vậy - đehiđraza. Về cấu trúc và năng lượng của những obitan electron, nó giống một số cấu trúc (riboflavin) tham gia vào các kết cấu của những "bộ máy sinh hóa". Ngoài ra thuốc nhuộm này còn có thể tự tham gia trực tiếp vào hoạt động của mạch hô hấp, đóng vai trò cấp cứu nghĩa là chất giải độc. Lẽ đương nhiên là cần phải đi sâu vào cơ chế hoạt động của thuốc nhuộm chữa bệnh. Theo đề tài của quyển sách, quá trình này có ý nghĩa ở chỗ, trong chuỗi liên tục các phản ứng hóa học, thuốc nhuộm thay đổi màu một vài lần từ màu chàm ban đầu đến dạng bị khử không màu. Màu thay đổi theo trình tự như sau:

chàm → lục → vàng → không màu.

Ở đây ta thấy như xảy ra quá trình làm cao màu vậy. Người ta đã nghiên cứu được cấu tạo của mỗi dạng màu khác nhau. Ta cũng có thể phân biệt được chúng qua các phổ hấp thụ, bởi vì vị trí các cực đại trong phổ của chúng khác nhau.

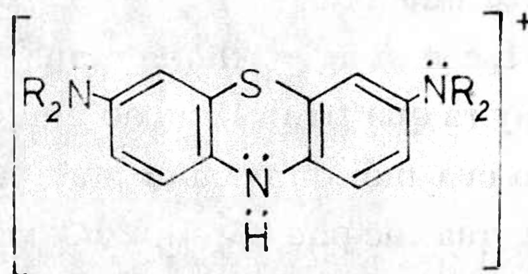
Xanh metylen thuộc loại thuốc nhuộm tiazin. Dạng chàm bình thường của nó là ion tích điện dương, còn anion là clo:



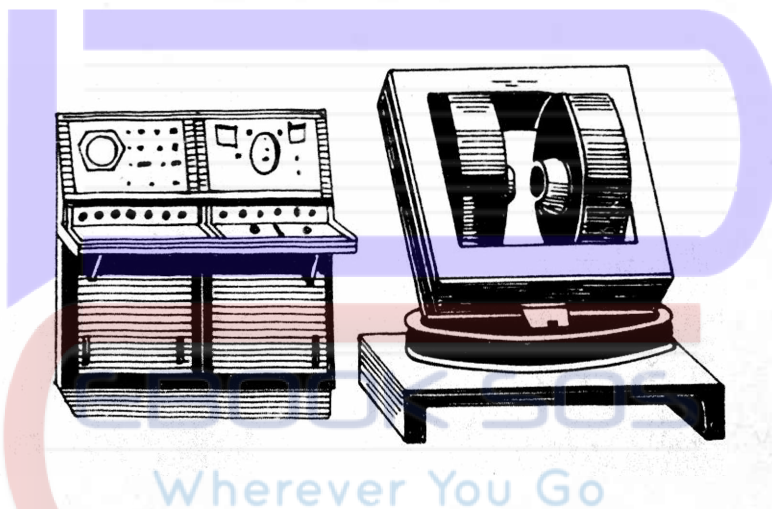
Chàm

Dạng này bền trong môi trường axit và axit yếu, mà máu lại đúng là môi trường như vậy. Lấy hiđro ở chất khử, thuốc nhuộm qua nhiều giai đoạn biến thành dạng leuco không màu của nó. Sau đó dưới tác dụng của oxi, oxi hóa dạng leuco và lấy hiđro của nó đi, xanh metylen trở lại trạng thái bình thường của nó và lại có màu chàm.

Sự khác nhau trong thành phần hóa học của dạng chàm và dạng không màu là hai nguyên tử hiđro. Chúng chuyển từ chất cho sang thuốc nhuộm như thế nào? Dưới dạng nguyên tử hiđro, phân tử hiđro hay thành từng phần: 2 electron + 2 proton? Tiến trình phản ứng đã được nghiên cứu bằng phương pháp cộng hưởng thuận từ electron (CTE) (hình 41). Thực chất của phương pháp là nó cho phép xác định sự có mặt của electron không cặp đôi trong phân tử. Những dữ kiện thí nghiệm đã có về hình dạng các tín hiệu CTE và đặc điểm các biến đổi của chúng phù hợp với sơ đồ sau đây của cơ chế quá trình và biến đổi màu.

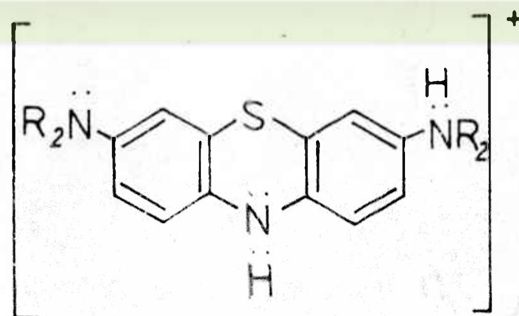


Dạng chàm ban đầu của xanh metylen không cho tín hiệu CTE. Các dạng leuco cũng không có tín hiệu. Do đó các dạng chuyển tiếp của thuốc nhuộm có những electron không cặp đôi. Môi trường trong đó thuốc nhuộm hoạt động như một chất giải độc là môi trường axit yếu. Trong điều kiện ở phòng thí nghiệm, trong môi trường như vậy lập tức xuất hiện tín hiệu CTE (hình 42); tín hiệu được tăng cường khi màu chàm của dung dịch chuyển sang màu lam (λ_{max} = 610 nm trong nước và 575 nm trong rượu etylic).



Hình 41. *Hình thức bên ngoài của thiết bị chụp phổ CTE.*

Cũng như dạng chàm, dạng lam xuất hiện là một cation và khác với dạng chàm một nguyên tử hiđro:

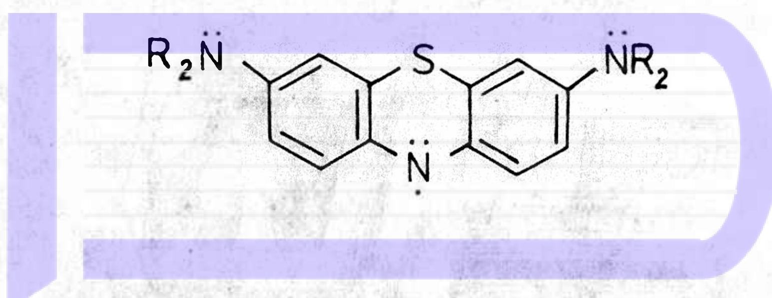


Lam

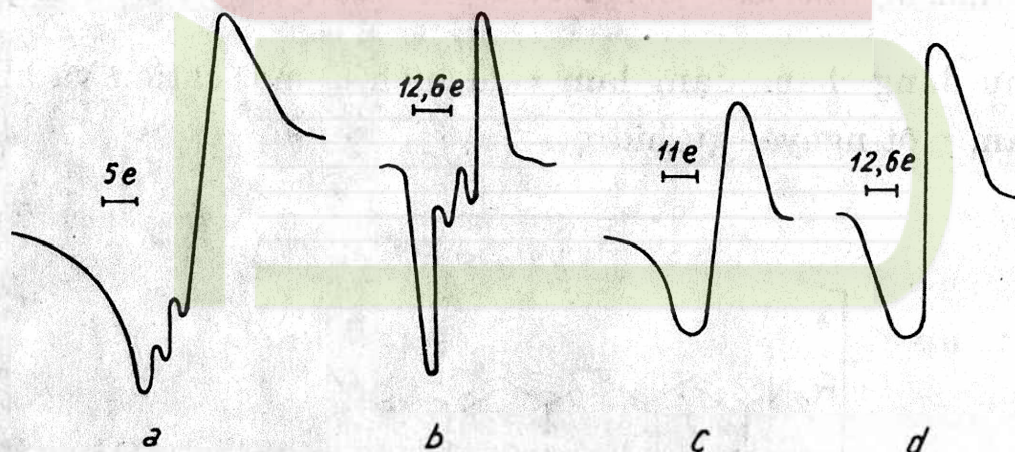
Nguyên tử hiđro này di chuyển không phải dưới dạng một hạt nguyên, mà được chuyển từ phân tử cho hiđro sang thuốc nhuộm thành từng phần: mới đầu là electron và tiếp theo sau electron là

proton.

Khi quá trình oxi hóa - khử diễn ra với sự tham gia của các hợp chất hữu cơ, động tác ban đầu này - sự chuyển electron - nhanh chóng kèm theo những biến đổi cấu trúc trong thuốc nhuộm. Electron được chuyển sang hợp chất bị khử Mr^+ nằm chủ yếu gần nguyên tử nitơ là nguyên tử có khả năng tiếp nhận nó theo cấu trúc hóa trị của thuốc nhuộm.



Trong cơ thể, chất cho electron D là một phân tử hữu cơ trung hòa điện. Điện tích dương xuất hiện ở D sau khi cho electron tập trung ở nguyên tử hiđro có khuynh hướng tách ra dưới dạng ion hiđro.



Hình 42. *Các tín hiệu CTE trong môi trường kiềm (a, b) và trong môi trường axit (c,d) của tionin (a,c) và xanh metylen (b,d).*

Hệ hai phân tử Mr - D^+ đạt năng lượng cực tiểu do proton H^+ tách khỏi D^+ và chuyển sang phân tử thuốc nhuộm liền sau electron, làm trung hòa điện tích của electron được chuyển sang. Ta có thể

biểu diễn toàn bộ quá trình khử bằng sơ đồ sau, trong đó ký hiệu H chỉ nguyên tử hiđro trong cấu trúc của hợp chất khử:



$$Mr^{+} + {}_{H}D \rightarrow {}^{e}Mr_{H}D^{+} \rightarrow MrH + D' \qquad (1)$$

Có thể biểu diễn một cách tương tự quá trình oxi hóa ngược lại dạng leuco không màu của thuốc nhuộm bằng một chất oxi hóa X nào đó:



$$X + {}_{H}A \rightarrow {}^{e}X_{H}A \rightarrow {}^{e}X_{H} + A \rightarrow HX + A' \qquad (2)$$

Dấu , ký hiệu sự mất nguyên tử hiđro. Đóng vai trò chất oxi hóa trong quá trình hô hấp là oxi.

Có thể phân biệt sự chuyển electron với sự chuyển proton tiếp sau bằng cách áp dụng phương pháp làm lạnh sâu. Rõ ràng sự di chuyển proton - một hạt có khối lượng lớn - đòi hỏi phải tiêu phí thêm một số nhiệt lượng hoạt hóa, còn đối với electron thì không đòi hỏi. Bởi lẽ proton nặng hơn electron 1840 lần. Nồng độ các ion H^+ và OH^- của môi trường có ý nghĩa rất lớn đối với phản ứng oxi hóa - khử các thuốc nhuộm, bởi vì nó làm thay đổi độ cao tương đối của các mức năng lượng trong phân tử.

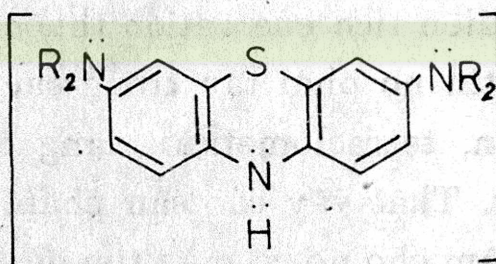
Ở nhiệt độ nitơ lỏng - 196°C, người ta đã xác định thành công thời điểm chuyển electron trong dung dịch kiềm rượu. Sự xuất hiện phổ CTE (hình 41) có dạng và các thông số khác với phổ nhận được trong môi trường axit đã chứng minh cho điều này. Việc chuyển electron làm trung hòa điện tích của cation thuốc nhuộm. Nếu hình thành dạng trung hòa, thì nó phải tan trong các dung môi hữu cơ không phân cực (benzen, tetraclometan), dạng chàm bình thường không có khả năng này. Thật vậy các sản phẩm chuyển hóa được chiết tính bằng benzen làm cho nó có màu tím đỏ (xem hình 35).

Như vậy mặc dù kết cục của quá trình là cắt đứt liên kết hóa trị giữa hiđro và chất cho H - D và tạo thành liên kết hóa trị giữa hiđro với thuốc nhuộm H - K_p, cơ chế căn bản thực tế của phản ứng oxi hóa - khử các hợp chất hữu cơ không phải là chuyển nguyên tử H, mà là chuyển electron và proton riêng biệt, nghĩa là có bản chất ion. Trong

môi trường nước hay ion, phản ứng diễn ra thành từng bậc như vậy, đòi hỏi năng lượng hoạt hóa ở các giai đoạn trung gian bé hơn rất nhiều so với sự tách trực tiếp nguyên tử hiđro trung hòa, mặc dù hiệu ứng năng lượng tổng cộng của phản ứng, theo định luật bảo toàn năng lượng, không phụ thuộc vào việc phân chia nó ra thành những giai đoạn riêng biệt. Sự trao đổi electron cũng có thể xảy ra mà không nhất thiết các hạt phải gần sát nhau như sự biến đổi hóa học bình thường - sự hiđro hóa - đòi hỏi.

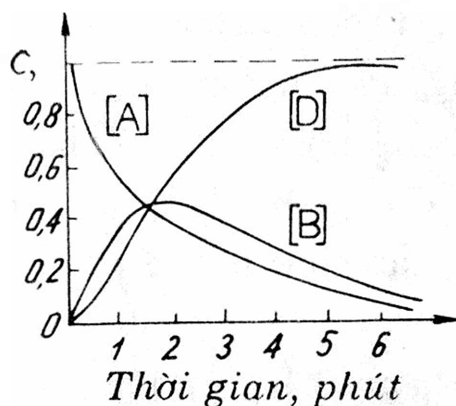
Ở điều kiện bình thường, trong môi trường axit, electron và proton di chuyển kế tiếp nhau một cách nhanh chóng và khăng khít đến mức toàn bộ quá trình gây cho ta ấn tượng đây là một quá trình thống nhất chuyển nguyên tử hiđro trung hòa. Khi trong phân tử thuốc nhuộm tiếp theo sau electron xuất hiện proton, thì mật độ electron phân bố đồng đều hơn trong hệ electron π của phân tử. Dạng thuốc nhuộm khác biệt cả về màu (lam), cả về tín hiệu CTE.

Để tiếp tục chuyển dạng lam bán khử của xanh metylen thành dạng leuco, đòi hỏi phải có thêm một nguyên tử hiđro. Quá trình xảy ra giống y như sự kết hợp nguyên tử hiđro thứ nhất (hình 43). Trước tiên kết hợp electron. Tất cả các electron trong cấu trúc như vậy đều được cặp đôi:



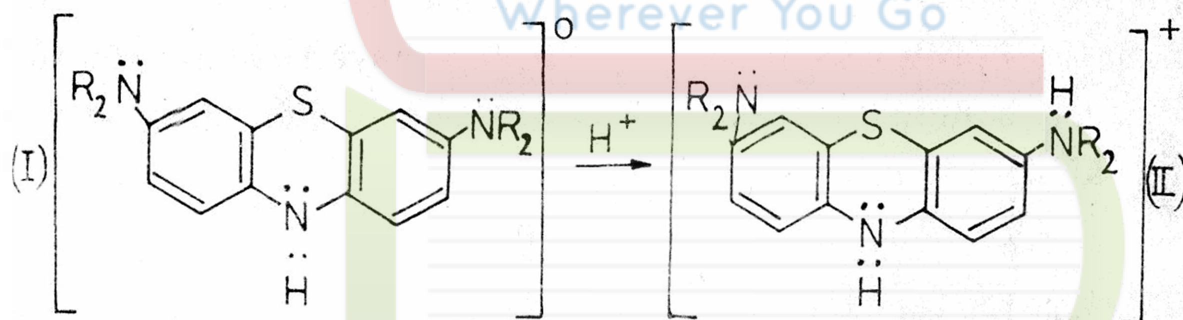
Mạch liên hợp được đảm bảo bằng cặp electron tự do của nguyên tử nitơ. Dạng này không có điện tích và cần phải chiết bằng các dung môi không phân cực. Dung dịch của nó trong benzen và trong cacbon

tetraclorua có màu vàng. Tiếp đó trong môi trường axit, nó kết hợp một proton và thuốc nhuộm trở nên không màu ở miền trông thấy, nhưng có cực đại hấp thụ trong miền tử ngoại ở 210 - 220 nm.



Hình 43. *Sơ đồ động học về sự chuyển hóa các dạng thuốc nhuộm từ dạng chàm ban đầu [A] qua dạng lam bán khử [B] đến dạng không màu [D].*

Đối với những thuốc nhuộm có các liên kết liên hợp trong phân tử, sự kết hợp các nguyên tử H dẫn đến sự mất màu. Sản phẩm không màu của phản ứng khử thuốc nhuộm, dựa vào nguyên nhân này, được gọi là dạng leuco, nghĩa là dạng không màu. Đối với những thuốc nhuộm kiểu tiazin, các nguyên tử hidro trong dạng leuco



Vàng *Không màu*

liên kết không chặt chẽ và có thể bị tách bằng phản ứng với oxi không khí theo sơ đồ (II), kèm theo sự tái sinh thuận nghịch của thuốc nhuộm.

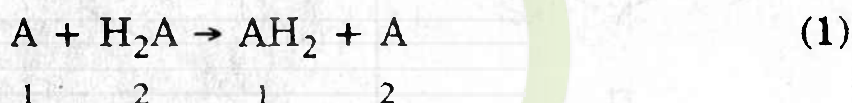
Một trong những quan điểm phổ biến về quá trình chuyển hidro trong các hệ cơ thể như sau. Người ta cho rằng, theo mạch sinh hóa, electron chuyển từ mức của phân tử này sang mức chưa lấp đầy của

phân tử kia và mất dần dự trữ năng lượng của nó. Ở giai đoạn cuối cùng, nó kết hợp với proton trong môi trường. Như vậy là cả nguyên tử hiđro phản ứng với oxi.

Còn phân tử thuốc nhuộm thì đóng vai trò chất giải độc và là "con tàu" cấp cứu, có thể vớt cả electron lẫn proton vào đấy, đồng thời con tàu cấp cứu này có dung tích gấp đôi, vì nó có khả năng thu nhận hai electron và hai proton tương ứng. Như vậy, thuốc nhuộm chuyển cho oxi tổng số một phân tử hiđro. Sau khi chuyển "hàng", nó chuyển thành dạng ban đầu và có khả năng đi lấy những electron và proton mới trong cơ thể. Đó là bức tranh các nấc khử liên tục các thuốc kiểu xanh metylen; chúng là những thuốc nhuộm điển hình, bị mất màu khi khử, nhưng lại được tái sinh thuận nghịch khi oxi hóa dạng leuco của chúng.

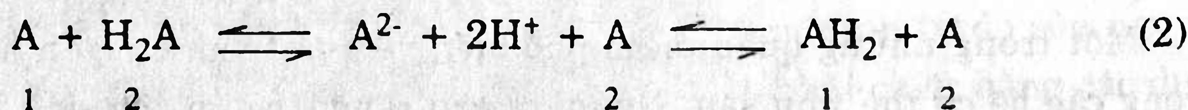
5.11. Pin quang điện trên cơ sở thuốc nhuộm

Trong dung dịch nước có chứa thuốc nhuộm khử thuận nghịch A, như xanh metylen chẳng hạn, cùng với dạng leuco của nó là H_2A, thiết lập được một cân bằng động, do phản ứng chuyển các nguyên tử từ phân tử này sang phân tử kia mà ta có thể biểu diễn bằng sơ đồ tổng cộng sau đây:



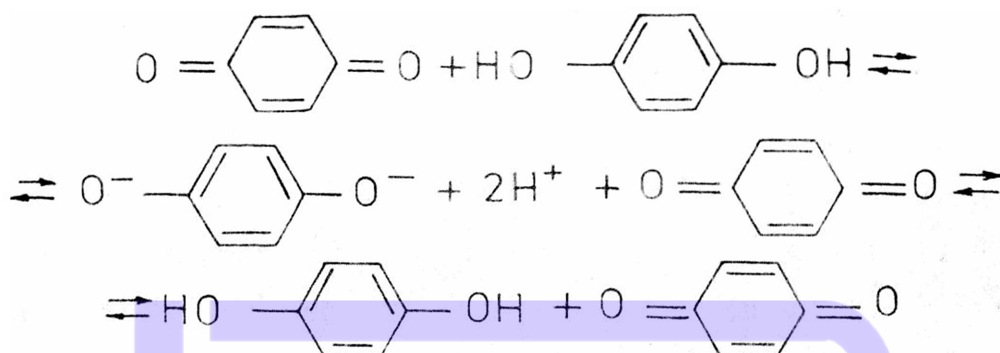
$$\underset{1}{A} + \underset{2}{H_2A} \rightarrow \underset{1}{AH_2} + \underset{2}{A} \qquad (1)$$

Như đã nói ở trên, phản ứng (1) trong thực tế bao gồm một số giai đoạn nối tiếp nhau nhanh chóng, trong đó các hạt trao đổi cho nhau không phải các nguyên tử hiđro trung hòa mà là các điện tích: các electron (e) và các proton H^+. Để giản đơn ta bỏ qua sự tạo thành trung gian dạng nửa oxi hóa hay nửa khử HA, thì ta có thể biểu diễn cơ chế thực của phản ứng oxi hóa- khử thuận nghịch đã viết ở trên dưới dạng như sau:



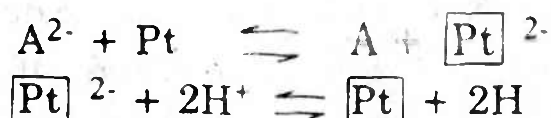
$$\underset{1}{A} + \underset{2}{H_2A} \rightleftharpoons A^{2-} + 2H^+ + \underset{2}{A} \rightleftharpoons \underset{1}{AH_2} + \underset{2}{A} \qquad (2)$$

Hay cụ thể hơn là qua một ví dụ đơn giản:



Tác động đầu tiên là trao đổi electron; các proton kém linh động hơn, tách ra và kết hợp tiếp sau electron. Phản ứng (2) trên thực tế gồm hai giai đoạn và ở mỗi giai đoạn chuyển một electron và một proton. Sự tiếp diễn nhanh chóng và thực tế là không phân chia được những giai đoạn này cho phép về sau này sử dụng sơ đồ tổng cộng (2).

Sự có mặt giai đoạn trung gian xuất hiện điện tích trong quá trình này làm cho ta có thể phát hiện và đo nồng độ các hạt tích điện bằng cách đưa vào dung dịch một chất "dò" trơ về hóa học, có khả năng tham gia vào cân bằng thuận nghịch với các điện tích. Chất dò ấy chính là điện cực kim loại (platin) được tích điện đến một thế xác định do các quá trình nhận electron từ các hạt A^{2-} và nhường electron trực tiếp cho các hạt A hay các ion hidro xảy ra liên tục và ngược nhau. Từ đó suy ra rằng bên cạnh cân bằng động (1) hay (2) trước đây, trên điện cực platin còn xảy ra các quá trình cơ bản có thể biểu diễn như sau:



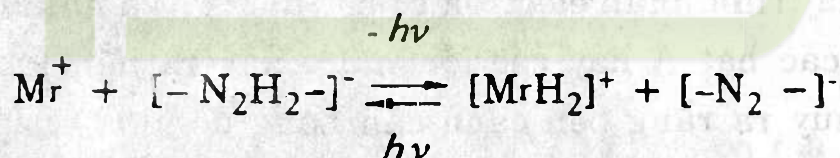
$$A^{2-} + Pt \rightleftharpoons A + \boxed{Pt}^{2-}$$
$$\boxed{Pt}^{2-} + 2H^{+} \rightleftharpoons \boxed{Pt} + 2H$$

Thế do điện cực platin nhận được bởi những tác động ngược nhau này (được đo theo điện cực tiêu chuẩn nào đó) phụ thuộc vào các tính chất đặc thù và nồng độ tương đối của các hạt A^{2-}, H^{+}, A tham gia vào

cân bằng. Ở nồng độ bình thường, việc đưa điện cực vào không ảnh hưởng đến cân bằng (1) hay (2) ban đầu và thế điện cực biểu thị của trạng thái dung dịch.

Sự khác nhau về các thế điện hóa của dạng bị oxi hóa và dạng bị khử cho phép sử dụng điều này để tạo ra pin điện. Trong pin điện như vậy, đơn giản nhất là dùng hai thuốc nhuộm có khả năng bị oxi hóa và bị khử thuận nghịch dưới tác dụng của ánh sáng, nhưng với những bước sóng ánh sáng khác nhau. Khi đó, thuốc nhuộm này sẽ chuyển các nguyên tử hiđro cho thuốc nhuộm kia. Chẳng hạn xanh metylen bị mất màu trong dung dịch axit khi chiếu sáng bằng ánh sáng trông thấy có bước sóng 500 - 700nm. Dưới tác dụng của tia tử ngoại có bước sóng 300 - 400nm, dạng leuco của thuốc nhuộm bị oxi hóa cho hiđro. Trong khi đó thuốc nhuộm khác là sunfođiazobenzen $C_6H_5 - N = N - SO_3^-$, cũng dưới tác dụng của các tia tử ngoại, lại có khả năng bị khử đến dạng leuco, còn đối với các tia trông thấy thì nó lại không nhạy.

Pin quang điện với các điện cực platin chứa dung dịch nước bị axit hóa và không chứa oxi của hỗn hợp hai thuốc nhuộm. Xanh metylen nằm ở dạng ion có màu (ký hiệu nó bằng Mr^+), còn sunfođiazobenzen thì nằm ở dạng leuco (mà ta ký hiệu là $- N_2H_2 -$) $C_6H_5 - NH - NH - SO_3H$ có màu hơi vàng. Quá trình quang có thể được viết dưới dạng phản ứng sau:



$$Mr^+ + [-N_2H_2-]^- \underset{h\nu}{\overset{-h\nu}{\rightleftharpoons}} [MrH_2]^+ + [-N_2-]^-$$

Dưới tác dụng của ánh sáng, diễn ra quá trình khử xanh metylen bằng các ion $C_6H_5 - NH - NH - SO_3^-$ không bị tác dụng của ánh sáng trông thấy. Sau đó ta chiếu ánh sáng tử ngoại (400 - 440nm) vào dung dịch và "khơi mào" phản ứng nghịch. Dạng leuco của xanh metylen $[MrH_2]$ khử $C_6H_5 - N = N - SO_3^-$.

Tất nhiên nói "khơi mào" phản ứng là không hoàn toàn đúng với tình hình thực tế. Trong thực tế thì trước khi chiếu sáng, trong dung

dịch đã thiết lập cân bằng động giữa tất cả bốn ion tham gia vào quá trình quang. Ánh sáng chỉ làm cho trạng thái cân bằng chuyển dịch về phía này hay phía khác mà thôi. Thế hiệu của các dạng bị oxi hóa và bị khử làm phát sinh sức điện động của pin quang điện trên cơ sở thuốc nhuộm.

5.12. Những bột màu bảo vệ kim loại

Dưới tác dụng của môi trường xung quanh, bề mặt các đồ vật bằng kim loại bị phá hủy dần dần. Khoảng một phần năm số lò cao trên hành tinh hoạt động chỉ để bù lại số kim loại hao hụt do bị ăn mòn. Một trong những cách phổ biến nhất nhằm làm chậm và trong một số trường hợp còn ngăn ngừa sự ăn mòn là sơn.

Mọi phương thức sơn đều làm cho không khí và hơi ẩm khó tiếp xúc với bề mặt kim loại. Tuy nhiên tác dụng hữu hiệu hơn, nếu cho thêm vào nó những hợp chất hóa học mà đồng thời với việc tạo ra màu sắc, các hợp chất này còn làm cho bề mặt kim loại khỏi bị phá hủy.

Những chất ức chế ăn mòn là các ion kẽm, magie, niken, chì, các cromat kim loại kiềm thổ, cũng như các photphat, cacbonat, nitrat và silicat. Khả năng bảo vệ của các anion được quyết định bởi sự tạo thành những hợp chất không tan với các sản phẩm ăn mòn.

Dưới đây là một số hợp chất có tính chống ăn mòn và màu sắc của chúng:

Chất	*Màu sắc*
Nhôm bột	Trắng
Bụi kẽm	Trắng
Kẽm cromat	Vàng
Chì cromat	Da cam- vàng
Minium chì	Da cam- đỏ
Crom photphat	Lục sáng
Crom oxit	Lục
Coban aluminat	Chàm

Coban photphat	Tím sẫm
Bari hipomanganat	Lam

Sau khi dung môi loang ra trên toàn bộ bề mặt đồ vật, các hạt bột màu tiếp xúc với kim loại và tạo ra một lớp bảo vệ. Đối với lớp có chứa những bột màu làm chậm sự ăn mòn như vậy, các phân tử oxi và những chất ăn mòn khác xâm nhập vào chậm hơn rất nhiều. Ngoài ra các bột màu còn có khả năng hấp phụ hoặc tham gia phản ứng với các chất khí gây ăn mòn như đihiđro sunfua, khí sunfurơ, clo, v.v... Bột trắng chì liên kết được những lượng đihiđro sunfua rất bé. Bột trắng kẽm tương tác dễ dàng với lưu huỳnh oxit (SO_2). Thực tế thì khi đó cả hai loại bột trắng đều đen lại, bởi vì các sản phẩm tương tác của chúng với các chất khí có màu tối. Một số bột kim loại (bụi nhôm và bụi kẽm) bảo vệ được các đồ vật bằng thép, bởi vì chúng tạo với bề mặt kim loại những cặp vi pin.

Trong số các bột màu vô cơ, những thuốc màu dùng để sơn tàu thủy là những bột màu thuộc loại đặc biệt. Để hoạt động trên biển và đại dương điều rất quan trọng là sơn chẳng những phải làm cho tàu thủy có vẻ đẹp (hoặc ngụy trang chúng), mà còn phải bảo vệ kim loại đóng tàu, không cho các loại tảo, sò và các loại động và thực vật khác bám vào. Bởi vì thép hoàn toàn không sợ các loại mọt gỗ, nhưng lại khó chống đỡ tác dụng của các vi sinh vật ở biển. Phần dưới nước của con tàu bị bám phủ làm giảm tốc độ của tàu, làm tàu kém bền và buộc phải đưa tàu thường xuyên vào ụ để cọ sạch lớp sò và tảo.

Không thể nào ngăn chặn được sự bám phủ này. Ngay đến những chất rất độc như các hợp chất của thủy ngân, vẫn không thể cứu tàu khỏi nguy cơ bị các sinh vật ở biển bám phủ. Sinh vật bám ở đáy tàu và đã chết vì các chất độc có trong sơn trở thành một vùng an toàn hơn cho các sinh vật bám sau. Những chất được dùng để sơn không thể ngăn chặn hoàn toàn, mà chỉ làm cho sự bám phủ chậm hơn và kìm hãm sự phát triển của nó đến mức có thể.

Các chất độc ổn định nhất đối với sinh vật ở biển là những hợp

chất thủy ngân và đồng. Nồng độ để chúng có tác dụng là 10^{-6} và 10^{-4}g/l tương ứng. Với những vi lượng như vậy của đồng và thủy ngân trong nước, các tảo nguyên sinh đã bị chết. Những chất độc này, nếu nằm trong dung dịch, thì gây ra hiện tượng đông protit. Do đó, để làm bột màu ta chỉ cần dùng những hợp chất của những kim loại này, chúng có khả năng phân ly trong nước và cho nồng độ xác định các ion kim loại. Ta cũng có thể lấy những hợp chất không tan, chỉ cần chúng có thể cùng với các muối có trong nước biển tạo thành những hợp chất tan.

Những hợp chất đơn giản nhất và dễ có nhất của những kim loại này là: thủy ngân (II) oxit, đồng (I) oxit, và đồng (I) sunfoxianua. Tất cả chúng đều có màu và chúng truyền màu này dưới nhiều sắc thái cho các chất mà chúng tham gia. Những hợp chất đã nêu không tan trong nước. Tuy nhiên chúng có khả năng phản ứng với natri clorua là chất luôn luôn có mặt trong nước biển. Kết quả của tương tác là tạo thành $2NaCl.HgCl_2$, một muối kép tan và muối có thành phần phức tạp hơn $6NaCl.3HgCl_2.CuCl_2$ tan trong nước. Ngày nay tất cả những sơn dùng để sơn các bộ phận dưới nước của tàu thủy, bến tàu, âu thuyền và các công trình khác dưới biển, dưới sông, ngoài thủy ngân oxit, đồng oxit, đồng sunfoxianua, còn chứa các hợp chất asen, kẽm, các hợp chất cơ thiếc làm bột màu.

Cơ chế tác dụng của tất cả những hợp chất này chưa được xác định chính xác. Người ta giả định rằng các ion kim loại chuyển dần vào dung dịch xung quanh nước biển hay nước sông tạo ra một vùng nguy hiểm cho hoạt động sống của các vi sinh vật. Tất cả các vi sinh vật nguyên sinh rơi vào vùng nhiễm độc đều bị chết và chỉ có một số rất ít xâm nhập tới bề mặt kim loại. Sự bám phủ chỉ bắt đầu sau khi lớp màu của sơn còn chứa rất ít ion chất độc. Trên thực tế cũng xảy ra như vậy. Mới đầu trên mặt sơn chỉ có những mẫu nhuyễn thể riêng biệt. Chúng chết đi và trở thành mảnh đất tốt cho những sinh vật sau. Và sự bám phủ xảy ra chậm hơn vài lần so với khi sử dụng loại sơn

không có những chất màu độc.

5.13. Những chất nhạy nhiệt

Những chất như vậy có khả năng thay đổi màu theo nhiệt độ. Cơ sở của chúng có thể là những hợp chất vô cơ, cũng như hữu cơ. Chất nhạy nhiệt thường có hai loại. Một loại thay đổi màu khi đun nóng và sau khi làm nguội đi thì lại có màu như cũ. Người ta gọi chúng là chất nhạy nhiệt thuận nghịch. Những chất loại thứ hai thay đổi màu khi đun nóng và sau khi làm nguội vẫn giữ nguyên màu như vậy. Dưới tác dụng của nhiệt độ, trong chúng xảy ra những quá trình hóa học không thuận nghịch.

Những bột màu nhạy nhiệt thuận nghịch đơn giản nhất là những tinh thể ngậm nước. Ta hãy nhớ lại đồng sunfat. Muối $CuSO_4$ khan có màu trắng, nhưng khi hấp thụ nước thì hóa thành lam, chẳng hạn như khi tạo thành $CuSO_4.5H_2O$. Để giải phóng nước khỏi hợp chất này ta phải đun nóng nóđến khoảng 200°C. Do đó nếu khi đun nóng mà đồng sunfat thay đổi màu từ lam sang trắng thì có nghĩa là nhiệt độ đã lên tới 250°C.

Trong số những chất màu nhạy nhiệt thuận nghịch được biết rộng rãi, đơn giản nhất là các muối kép của axit iothiđric kiểu $HgI_2.2AgI$ hay $HgI_2.2CuI$. Trong các phần trước của quyển sách, ta đã nói rằng màu của hợp chất dạng tinh thể phụ thuộc vào cấu trúc. Chính điều đó xảy ra trong trường hợp này. Khi đun nóng, cấu trúc của muối thay đổi: chuyển từ dạng tinh thể này sang dạng tinh thể khác. Khi nguội, màu nhanh chóng trở lại như cũ, bởi vì ở nhiệt độ xác định, muối kép có cấu trúc bền khi ở nhiệt độ thấp hơn.

Ở các hợp chất thay đổi màu thuận nghịch, màu ban đầu hồi phục chậm hơn. Coban và niken halogenua tạo với hexametylentetramin những hợp chất $NiBr_2 2C_6H_{12}N_4.10H_2O$ và $CoI_2.2C_6H_{12}N_4.10H_2O$ và khôi phục màu ban đầu sau 2-4 giờ. Khi đun nóng đến một nhiệt độ xác định, chúng mất mười phân tử nước (trên một phân tử muối). Khi để nguội, chúng lại hấp thụ nước từ không khí và việc này đòi hỏi thời

gian nhiều hơn rất nhiều so với sự thay đổi cấu trúc. Do sự thay đổi màu ở các tinh thể ngậm nước đi đôi với sự bay hơi và hấp thụ nước, nên chúng được dùng làm chất chỉ thị màu ở nhiệt độ gần 100°C. Đối với các khoảng nhiệt độ cao hơn, người ta dùng những bột màu nhạy nhiệt không thuận nghịch.

Về nguyên tắc, tác dụng của chúng dựa vào sự tạo thành một hợp chất, khác với chất ban đầu về màu sắc dưới tác dụng của nhiệt độ. Ví dụ ta biết rằng khi đun nóng, các hiđroxit, cacbonat, cacbonat bazơ của một loạt kim loại được chuyển thành các oxit có màu khác hơn: $Cd(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $AgCO_3.CuCO_3$, $PbCO_3$, $MnCO_3$, $2PbCO_3.Pb(OH)_2$, $CoCO_3.nCo(OH)_2$. Tất cả các hợp chất này, ở nhiệt độ xác định, được biến thành các oxit và qua sự biến màu của chúng, ta biết được nhiệt độ. Trong bảng 5 có nêu rõ một số bột màu đã kể và những bột màu nhạy nhiệt khác, cũng như nhiệt độ biến màu và bản thân màu.

Ta có thể điều chế được hợp chất mới có màu sắc khác với màu sắc ban đầu bằng các tương tác hóa học không phải của một, mà của một số chất. Trong trường hợp như vậy, ta dùng hỗn hợp các hợp chất mà khi đun nóng chúng phản ứng với nhau. Chẳng hạn, minium cùng với thiocacbamit tạo ra chì sunfua có màu đen, còn hỗn hợp chì sunfua với bari peoxit dưới tác dụng của nhiệt độ biến thành màu trắng:



$$PbS + 4BaO_2 = PbSO_4 + 4BaO$$

Như vậy, hỗn hợp ba chất minium, thiocacbamit và bari peoxit khi đun nóng, hai lần thay đổi màu: da cam → đen → trắng.

Bột nhôm được chế hóa liên tục bằng tanin, axit oxalic và một thuốc nhuộm bazơ nào đó cũng bị thay đổi màu thành nhiều nấc dưới tác dụng của nhiệt độ. Nhưng trong trường hợp này, chất màu thu được sẽ nhạy nhiệt thuận nghịch.

Bảng 5. **Các chất màu nhạy nhiệt**

Hợp chất	Nhiệt độ thay đổi màu	Màu sắc ban đầu	Màu sắc sau tác động của nhiệt độ
1	2	3	4
			Thuận nghịch
$CoCl_2.2C_6H_{12}N_4.10H_2O$	35	Hồng	Lam
$CoBr_2.2C_6H_{12}N_4.10H_2O$	40	Hồng	Lam
$MgI_2.2AgI$	45	Vàng sẫm	Nâu sẫm
$CoI_2.2C_6H_{12}N_4.10H_2O$	50	Hồng	Lục
			Thuận nghịch
$CoSO_4.2C_6H_{12}N_4.9H_2O$	60	Hồng	Tím
$NiCl_2.2C_6H_{12}N_4.10H_2O$	60	Lục sáng	Vàng
$NiBr_2.2C_6H_{12}N_4.10H_2O$	60	Lục sáng	Lam
$HgI_2.2CuI$	65	Đỏ cacmin	Sôcôla
$Co(NO_3)_2.2C_6H_{12}N_4.10H_2O$	75	Hồng	Đỏ tía
			Không thuận nghịch
$NiNH_4PO_4.6H_2O$	120	Lục sáng	Lục xám
$Co_3(PO_4)_2.8H_2O$	140	Hồng	Lam
$CoNH_4PO_4.H_2O$	140	Đỏ tía	Lam sẫm
$Pb(OH)_2$ với 4,5% H_2O	145	Trắng	Vàng
NH_4VO_3	150	Trắng	Nâu
$(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$	160	Vàng	Đen
$(NH_4)_2V_2O_7$	200	Vàng	Xám
$Cd(OH)_2$	200	Trắng	Vàng
$7CuO.2SO_3.6H_2O$	220	Lam	Nâu
$CoCO_3.nCo(OH)_2$	250	Hồng	Đen
$FeO.OH$	280	Vàng	Nâu đỏ
$2PbCO_3.Pb(OH)_2$	285	Trắng	Vàng
$PbCO_3$	290	Trắng	Vàng
$CdCO_3$	310	Trắng	Nâu

1	2	3	4
$CoCl_3$	400	Hồng	Nâu sẫm
$CuCO_3$	400	Lục sáng	Nâu sẫm
$NH_4MnP_2O_7$	400	Tím	Trắng
$Cu(OH)_2.Cu_3(PO_4)_2$	650	Xám	Lục

Ngày nay những bột màu mà khi đun nóng có khả năng thay đổi màu một vài lần do các phản ứng hóa học xảy ra liên tục ở những nhiệt độ khác nhau ngày càng được sử dụng rộng rãi. Người ta dùng những bột màu như vậy trong các thiết bị tín hiệu, sơn bề mặt các thiết bị và những chi tiết máy cọ xát nhau, nếu như nhiệt độ không vượt quá giới hạn xác định. Một công ty Mỹ đã đề ra cách sử dụng độc đáo các chất đa màu như vậy. Nó đã cấp bằng phát minh cho loại cặp sốt sử dụng một lần. Đó là một tấm mỏng trong suốt có luồn những capxun rất nhỏ chứa đầy chất nhạy nhiệt. Khi tiếp xúc với nguồn nhiệt, với cơ thể con người chẳng hạn, chất này nhanh chóng phản ứng đối với những thay đổi nhỏ của nhiệt độ. Màu sắc thay đổi đột ngột và không thuận nghịch. Để đo nhiệt độ chỉ cần 15 giây. Màu sắc giữ nguyên không đổi và trong trường hợp cần thiết, người ta có thể gắn nhiệt kế ấy vào bệnh án.

Thông thường người ta dùng các chất nhạy nhiệt để kiểm tra nhiệt độ trong các tủ lạnh, nồi hơi, động cơ, động cơ đốt trong và ở những bộ phận thiết bị không thể kiểm tra trực tiếp được. Có những loại bột màu nhạy nhiệt không thuận nghịch dùng để đo nhiệt độ đến 1000°C. Người ta bán những loại bột màu này hoặc dưới dạng một bộ bút chì đối với một bộ nhiệt độ xác định, hoặc ở dạng bột có chứa chất nhựa hay chất polime tan trong rượu hay axeton. Trước khi dùng, người ta khuấy bột trong dung môi (etanol hay axeton), nhựa và chất màu chuyển thành dung dịch. Người ta quét hỗn hợp đã pha chế lên bề mặt. Thực tế thì những chất này có hai nhược điểm cần

bản. Chúng không có độ bền cao ở những nhiệt độ cao. Nhựa cháy và bột màu bắt đầu rã ra. Ngoài ra, chúng bị bẩn dần và sự thay đổi màu trở nên khó nhận thấy.

5.14. Phân tích phổ

Trong những đêm lễ, trên bầu trời thủ đô các nước cộng hòa, các thành phố anh hùng và pháo đài Brest anh hùng, ta có thể thấy những loạt pháo hoa rực rỡ muôn màu. Từ dưới vút lên và nở xòe ra trên bầu trời những chùm hoa ngũ sắc vui mắt. Khi ấy chẳng mấy ai nhớ đến phòng thí nghiệm hóa học yên tĩnh, nơi các nhà nghiên cứu cũng tiến hành "bắn pháo hoa" như vậy, nhưng trong phạm vi bé nhỏ để phân biệt hợp chất này với hợp chất khác. Phương pháp mà thực chất của nó là "bắn pháo hoa" được gọi là phân tích phổ.

Khi luyện thép, điều chế các hợp kim magie, đồng, nhôm v.v... tuyển và kiểm tra các vật liệu khác nhau, phân tích phổ là một trong những phương pháp phân tích chính xác và tương đối nhanh. Có hai dạng phổ: phổ hấp thụ và phổ phát xạ. Dạng thứ nhất đã nghiên cứu khá tỉ mỉ trong các chương trước của quyển sách. Chúng ta nhớ rằng thực chất của nó là lượng tử ánh sáng được hấp thụ chuyển các electron của phân tử từ mức năng lượng cơ bản sang mức năng lượng khác - mức kích thích - nghĩa là năng lượng của bức xạ đập vào biến thành năng lượng của các hạt.

Dạng phổ thứ hai - phổ phát xạ phát sinh khi năng lượng của các hạt biến thành năng lượng bức xạ. Đặc điểm của các phổ này cho phép phán đoán được chất ở trạng thái khí. Các phổ phát xạ phát sinh do tác dụng của nhiệt độ cao, khi chất rơi vào ngọn lửa hay hồ quang. Một loạt các quá trình phức tạp diễn ra: nóng chảy, bay hơi, chưng cất, tương tác với oxi. Nếu nhiệt độ đủ cao, thì sẽ xảy ra sự phân ly, ion hóa, phát sáng nhiều màu. Sự kích thích các nguyên tử, phân tử và ion dẫn đến chỗ các hạt bắt đầu cho năng lượng đã cấp cho chúng. Kết quả là ta nhìn thấy sự phát sáng của ngọn lửa: nó được nhuộm thành những màu sắc khác nhau. Các bạn thử tiến hành một phép

phân tích phổ đơn giản nhất. Bạn cho một dúm muối ăn vào ngọn lửa đèn khí - ngọn lửa sẽ có màu vàng sáng, chứng tỏ sự có mặt các ion natri trong hợp chất. Sự xuất hiện màu sắc gắn liền với trạng thái chất khác hơn so với khi chịu tác dụng của dòng ánh sáng.

Các phổ phát xạ của phân tử, khác với các phổ hấp thụ, không phải là tổng hợp các vạch riêng biệt ứng với các bước chuyển electron, mà có dạng các dải. Vấn đề là ở chỗ, ngoài chuyển động của các electron, trong phân tử còn có các dao động của các hạt nhân nguyên tử và chuyển động quay của toàn phân tử nói chung. Các mức năng lượng của chuyển động dao động phân bố gần nhau hơn rất nhiều so với các mức năng lượng electron, và so với các mức năng lượng chuyển động quay thì lại còn dày hơn khoảng 100 lần. Ứng với mỗi bước chuyển electron kèm theo sự thay đổi năng lượng tương đối lớn, ta có một nhóm những bước chuyển dao động. Tiếp đó mỗi bước chuyển dao động lại gắn liền với một loạt những bước chuyển quay (cấu trúc phổ tinh vi). Vì vậy trong phổ hình thành không phải các vạch, mà là các dải dao động. Mỗi một bước chuyển electron gắn liền với một nhóm dải như vậy. Thực chất của phân tích phổ là ở chỗ mỗi một nguyên tố, khi được đưa vào ngọn lửa hay hồ quang thì cho ra một phổ bức xạ có một tổ hợp vạch với những bước sóng xác định riêng, khác với bất kỳ một nguyên tố nào. Trong số chúng, ta gặp những sóng ánh sáng có cường độ khác nhau, và dải sáng nhất tạo nên màu của toàn phổ. Ví dụ, màu của ngọn lửa các hợp chất kali là tím, của liti là đỏ thẫm, của bo là lục, v.v. mặc dù trong phổ phát xạ còn có các dải khác.

Những vạch riêng biệt trong các phổ của những nguyên tố khác nhau có thể trùng nhau, nhưng đồng thời các vạch khác của phổ của những nguyên tố này lại khác nhau. Phân tích phổ định lượng dựa trên tương quan giữa cường độ của các vạch phổ và nồng độ; khi nồng độ của nguyên tố được xác định trong mẫu tăng lên, thì cường độ các vạch phổ của nó tăng lên. Tuy nhiên, cường độ của các vạch còn phụ

thuộc vào nhiệt độ của ngọn lửa, vào các điều kiện kích thích, v.v. Để loại trừ đến mức có thể hay giảm đến mức tối thiểu ảnh hưởng của những nhân tố này, nồng độ của nguyên tố phân tích trong tất cả các phương pháp phân tích đều được xác định không phải theo cường độ tuyệt đối của các vạch của nó, mà theo cường độ tương đối so với một trong những vạch chuẩn bên trong. Mỗi một cặp vạch, nghĩa là vạch của nguyên tố phân tích và vạch so sánh, được chọn sao cho cường độ tương đối của cả hai vạch không phụ thuộc đến mức có thể vào các điều kiện đo.

Trong đa số trường hợp, nguyên tố so sánh là nguyên tố cơ bản của mẫu, ví dụ như sắt trong trường hợp phân tích các loại thép, magie khi phân tích các hợp kim magie, v.v. Do phổ của một số nguyên số (ví dụ như magie, nhôm) có ít vạch, nên đôi khi chuẩn bên trong là đồng, sắt hay những nguyên tố khác được dùng làm điện cực cố định để tạo sự phóng điện.

Phổ phát xạ chứa đựng những dẫn liệu chẳng những về trạng thái của các electron, mà còn về dao động của các nguyên tử và phân tử. Chẳng hạn, màu của ngọn lửa các hợp chất canxi (đỏ gạch) và stronti (đỏ cacmin) được quyết định bởi các phân tử CaO và SrO chịu được nhiệt độ cao. Ngoài các bước chuyển electron, ta thấy các bước chuyển dao động và quay cũng góp phần tạo ra màu này. Vì vậy trong phổ hình thành không phải các vạch, mà là các dải và bản thân phổ có cấu trúc phức tạp.

Mặc dù các phổ phát xạ phức tạp và khó giải mã đối với chúng, phân tích phổ vẫn có những đóng góp lớn đối với hóa học và khoa học nói chung. Nhờ phân tích phổ, chúng ta biết thành phần áng chừng của Mặt Trời, của các hành tinh và các vì sao. Năm 1868, trong phổ Mặt Trời, người ta đã tìm thấy những vạch không ứng với bất kỳ một chất nào được biết trên Trái Đất. Người ta đã quy những vạch này cho một nguyên tố mới là nguyên tố heli. Phải đến 27 năm sau, heli mới được tìm thấy trong các chất khí thoát ra khi đun nóng khoáng

chất kleveit. Nhờ phân tích phổ, người ta đã tìm ra các nguyên tố nằm dưới dạng tạp chất nhỏ trong các khoáng chất của những nguyên tố khác. Chẳng hạn một trong những nhà sáng lập phân tích phổ R. Bunsen (người thứ hai là K.Kirchhoff) đã tìm ra xesi (1860) và rubiđi (1861) trong nước các nguồn muối.

Tuy nhiên chúng ta hãy trở lại những loạt pháo hoa sặc sỡ trong ngày lễ mà ta đã nói ở đầu câu chuyện. Cái gì xảy ra trên bầu trời ban đêm khi những đốm lửa ngũ sắc bùng lên trên đầu chúng ta? Những quả đạn pháo hoa chứa các hỗn hợp muối của nhiều nguyên tố với thuốc phát lửa và thuốc nổ. Khi cọ xát với không khí, chúng cháy bùng lên và tạo nên nhiệt độ cao, hình thành ngọn lửa. Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, các muối của cùng một kim loại bốc cháy. Các ion kim loại tạo ra các phổ bức xạ làm cho phóa hoa có những màu tương ứng: liti tạo ra màu đỏ thẫm, natri - màu vàng, kali - màu tím, bari - màu lục vàng, bo - màu lục, stronti - màu đỏ cacmin, canxi - màu đỏ gạch.

Ta có thể tự xác định điều này. Chỉ cần có một cái đèn khí hay đèn cồn và chuẩn bị một bộ dung dịch của các muối tương ứng, ví dụ như natri clorua, kali bromua, axit boric hay các muối bất kỳ của bari, canxi, liti (có trong tàn thuốc lá), stronti. Lấy dây đồng uốn một vòng nhỏ ở đầu, gắn đầu kia vào một đũa bằng gỗ và nung đỏ để tẩy sạch bề mặt đồng. Nhúng dây đồng này lần lượt vào các dung dịch của các muối khác nhau và cho vào ngọn lửa. Ngọn lửa sẽ có nhiều màu sắc khác nhau. Các ion của mỗi nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn có một phổ phát xạ đặc trưng riêng. Vì vậy ta có thể xác định sự có mặt của nguyên tố nào đó trong ngọn lửa chẳng hạn như của các lò Mactin. Ở các nhà máy luyện kim người ta tiến hành phân tích định lượng nhanh chỉ trong vòng vài phút. Điều này cho phép hiệu chỉnh thành phần hóa học của hợp kim trong quá trình nấu luyện. Những người thợ luyện thép giàu kinh nghiệm, dựa vào màu sắc của ngọn lửa trong lò có thể biết quá trình nấu thép đã sắp kết thúc hay chưa. Bởi

lẽ các hỗn hợp nguyên tố khi cháy tạo cho màu ngọn lửa có một sắc thái đặc biệt. Như vậy người thợ luyện thép đã thực hiện phân tích phổ theo đúng nghĩa tại chỗ. Cách phân tích bằng mắt này dùng để xác định sự có mặt của các nguyên tố tạo ra những vạch có cường độ lớn trong vùng phổ trông thấy.

Kết quả xác định sẽ chính xác hơn (với độ nhạy 10^{-3} - 10^{-5}%) khi dùng những dụng cụ có khả năng chụp được vùng phổ trông thấy, cũng như vùng phổ tử ngoại và hồng ngoại. Khi dùng những dụng cụ có khả năng phân biệt cấu trúc tinh vi của các phổ, ta có thể theo dõi hoặc là sự thay đổi của toàn phổ, hoặc là một vạch hay một dải cụ thể nào đó. Những dụng cụ này - kính quang phổ hay phổ quang kế - cho phép giải quyết hai nhiệm vụ. Các kính quang phổ giúp ta xác định có bao nhiêu chất cụ thể được tạo thành trong quá trình các phản ứng. Những dụng cụ này giúp đỡ đắc lực các nhà nghiên cứu trong việc xác định sự có mặt của nguyên tố trong hỗn hợp.

5.15. Sắc ký

Nhà bác học Nga Mikhail Xemenovits Txvet là người đã sáng lập ra phương pháp sắc ký. Là một nhà thực vật học lỗi lạc và nhà hóa học xuất sắc, một học giả có trình độ uyên bác, một nhà quan sát tinh tế và một nhà thực nghiệm sáng tạo, M.X.Txvet đã phát minh ra nguyên lý cơ bản của tự nhiên và với thành tựu khoa học của mình, ông đã vượt lên trước thời đại quá xa.

Ông thấy rằng khi cho nước lá xanh đã được chiết bằng ete đi qua giấy lọc thì thấy những dải màu khác nhau hiện lên rõ rệt - dải màu vàng và dải màu lục. Thế là lần đầu tiên, năm 1901 đã xác định được rằng trên cơ sở tương tác khác nhau của các cấu tử với bề mặt, ta có thể tách các hỗn hợp thành các cấu phần và lấy riêng chúng ta ở dạng tinh khiết.

Hai năm sau kể từ những thí nghiệm đầu tiên, trong báo cáo đọc ngày 8 tháng 3 năm 1903 tại phân ban sinh học của hội các nhà khoa học tự nhiên Varsaxa, M.X. Txvet đã thông báo về việc tách diệp lục

tố khi lọc dung dịch ligroin của nó qua bột canxi cacbonat. Lúc này M.X.Txvet đã kết luận về khả năng xây dựng một phương pháp mới là "tách vật lý các chất vô cùng khác nhau trong các chất lỏng hữu cơ". Cơ sở của phương pháp tách, theo nhận xét sâu sắc của nhà sáng lập ra sắc ký, dựa trên tính chất cơ bản nhất của các chất là "tạo thành những hợp chất hấp phụ vật lý với các chất rắn hữu cơ và vô cơ vô cùng khác nhau". Những lời nói cách đây gần ba phần tư thế kỷ ngày nay vẫn vang lên đầy tính hiện đại. M.X. Txvet đã đánh giá chính xác thực chất của hiện tượng.

Thuận ngữ "sắc ký" chính do ông nghĩ và đưa ra. Tên gọi nôm na của phương pháp (ghi màu) không phải là tình cờ mà lại có liên quan một cách khá khôi hài với tên họ Txvet[1]. Ông đã so sánh sự phân bố các sắc tố khác nhau trên cột canxi cacbonat rắn với các tia có màu sắc khác nhau trong phổ. Ông đã gọi cảnh tượng này là sắc phổ, còn phương pháp thì ông gọi là sắc ký. Lúc bấy giờ M.X. Txvet đã thấy trước khả năng ứng dụng nguyên tắc tách do ông tìm ra chẳng những đối với các hợp chất có màu, mà còn đối với các hợp chất không màu.

Cơ sở của hiện tượng sắc ký là sự hấp phụ. Trong phần "Sơn màu" chúng ta đã nói qua sự hấp phụ. Thực chất của sự hấp phụ là sự cô đọng (tập trung) các phân tử khí, hơi hay chất tan trên bề mặt là ranh giới phân chia giữa hai tướng (rắn- khí, rắn- lỏng, lỏng- khí, v.v.). Có sự cô đọng như vậy là vì các nguyên tử trên bề mặt không thể bổ chính hoàn toàn lẫn nhau (hình 37). Một phần trường điện của chúng còn tự do và các phân tử khí (hình 38) hay một chất nào khác có thể bị giữ lại bởi các trường lực này. Chúng như bị hút vào bề mặt vật thể - chúng bị hấp phụ. Chất dùng bề mặt của nó để hấp phụ được gọi là chất hấp phụ. Còn chất có các phân tử bị hấp phụ được gọi là chất bị hấp phụ.

Sự giữ mùi nước hoa trên vải, độ bền của màu vải và hình hoa in trên vải, tất cả đều có liên quan với sự hấp phụ. Những chất khác

(1) Txvet - tiếng Nga có nghĩa là màu (ND).

nhau bị hấp phụ một cách khác nhau trên cùng một bề mặt. Chẳng hạn chất hấp phụ thông dụng là than hoạt tính (được bán trong hiệu thuốc dưới dạng viên cacbolen) hấp phụ tốt clo, dầu xăng, hấp phụ rượu kém hơn và hấp phụ không tốt oxi và nitơ. Chính vì vậy mà người ta dùng loại than này trong các mặt nạ chống hơi độc. Chúng ta hãy hình dung một cột chứa đầy than hoạt tính nghiền đỏ. Nếu ta cho đi qua nó một hỗn hợp gồm những chất bị hấp phụ một cách khác nhau trên than, thì chúng sẽ bị giữ lại trên cột tại những vị trí khác nhau. Benzen, dầu xăng sẽ bị hấp phụ ngay ở những lớp than đầu tiên. Rượu sẽ đi xa hơn và nằm ở những lớp giữa. Sau đó ta có thể chiết những chất này từ những lớp khác nhau và tách chúng ra dưới dạng tinh khiết. Phương pháp tách như vậy được gọi là phương pháp sắc ký, còn hiện tượng có liên quan với nó thì được gọi là sắc ký.

Trước khi chiết, chất được tách ra thành từng vùng và mỗi vùng chỉ cần thiết chứa một cấu tử của hỗn hợp. Điều này được thực hiện bằng cách dùng một chất có thể hòa tan được tất cả các cấu tử. Trong trường hợp như vậy, các hợp phần của hỗn hợp có thể được hấp phụ một cách tách biệt hơn tại một vị trí nào đấy của than và chúng được tách thành các dải vùng rõ rệt hơn. Tiếp tục cho dung môi đi qua, các cấu tử từ trong cột sẽ thoát ra riêng từng thứ một - mới đầu là những cấu tử bị hấp phụ yếu, sau đó lần lượt đến các cấu tử khác.

M.X. Txvet đã tách hỗn hợp các sắc tố thực vật thành một số cấu tử có màu trên một cột được đổ đầy chất hấp phụ, canxi cacbonat. Đây là bước phát triển ban đầu của phương pháp mà trong đó các cấu tử được tách phân bố giữa bề mặt cố định và pha linh động. Trong các thí nghiệm của Txvet, các chất hấp phụ rắn là cố định, còn chất lỏng là pha linh động. Các sắc tố có cấu tạo khác nhau và màu khác nhau được phân bố giữa dung môi và chất hấp phụ phù hợp tương tác khác nhau với canxi cacbonat và kết quả là đã đi qua cột với những tốc độ khác nhau.

Lúc M. X. Txvet còn sống, những thành tựu khoa học của ông đã

không được đánh giá đúng mức và không được thừa nhận. Trước năm 1930 phương pháp sắc ký được xem là phương pháp chuyên môn hẹp của sinh học và thực vật học. Chỉ nhờ các nhà khoa học chú ý đến phương pháp này mà sắc ký đã được công nhận. Ngày nay khó mà tìm thấy một lĩnh vực kỹ thuật và khoa học tự nhiên nào không sử dụng trong chừng mực nào đấy những thành tựu của sắc ký. Trước năm 1930, phương pháp sắc ký được dùng chủ yếu để tách hỗn hợp các chất hữu cơ sinh học. Từ cuối năm 1930, sắc ký bắt đầu được dùng ngày càng rộng rãi trong việc phân tích các chất vô cơ trên cột chứa nhôm oxit, trên giấy tẩm các hiđroxit nhôm và crom, trên các cột chứa các chất hữu cơ kiểu đimetylglioxim, oxiquinolin, v.v.

Trên cơ sở độ hấp phụ khác nhau của các ion trên nhôm oxit, người ta đã nghiên cứu ra phép phân tích sắc ký định lượng các ion. Nếu các hạt tích điện có khả năng hấp phụ khác nhau, thì chúng được tách tốt trên cột, cũng như trong lớp nhôm oxit mỏng. Các vùng của chúng có thể được xác định hoặc là bằng mắt, thông qua màu sắc, hoặc bằng biểu hiện của các sắc phổ. Sự phân tích cũng có thể tiến hành một cách định lượng. Cơ sở để làm việc này dựa trên đặc điểm chính của các sắc phổ: chất trong một khu vực được phân bố một cách đồng đều. Do đó, có sự phụ thuộc tỉ lệ giữa kích thước của vùng sắc phổ và nồng độ của dung dịch khảo sát. Người ta xây dựng cho mỗi trường hợp cụ thể sự phụ thuộc mẫu của độ lớn vùng sắc phổ vào nồng độ của các dung dịch. Sau đó trong cùng những điều kiện như vậy, ta nhận được sắc phổ của cùng chất ấy, nhưng có nồng độ chưa biết, và dựa vào đường cong mẫu người ta xác định nồng độ. Người ta đã đề ra những phương pháp xác định định lượng dựa vào độ dài của vùng sắc phổ, dùng cho canxi, sắt, đồng, niken, thiếc clorua, asen, thủy ngân và các ion vô cơ khác.

Thực tế thì phương pháp khá đơn giản. Bạn có thể tự tiến hành một cách dễ dàng cách phân tích sắc ký sơ đẳng hỗn hợp các ion. Bạn lấy một ống thủy tinh có đường kính khoảng 0,5cm, dài 5 - 7 cm.

Dùng nút bông nhỏ bịt kín một đầu ống và lấy đũa thủy tinh nện thật chặt. Sau đó cho vào ống một chất hấp phụ tán nhỏ - đó là canxi cacbonat (phấn) hay tốt hơn là bột nhôm oxit. Điều cần chú ý là độ cao của cột chất hấp phụ không được dưới 4cm và trong lòng nó không có những khoảng trống hoặc không chặt. Và thế là bạn có được một cột sắc ký.

Bạn chuẩn bị hỗn hợp các ion khảo sát. Có thể trộn lẫn các clorua hay nitrat Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, mỗi thứ 1ml. Sau khi khuấy kỹ trong ống nghiệm, bạn đổ dung dịch đã chuẩn bị vào cột sắc ký với một lượng 2 - 3 giọt. Lần lượt hình thành các dải vùng có những màu khác nhau ứng với màu của các ion trong dung dịch nước. Có thể sự phân chia ban đầu như vậy chưa đủ rõ rệt, cần làm hiện hình sắc phổ ban đầu đó. "Thuốc hiện hình" trong trường hợp này có thể là nước. Bạn rửa sắc phổ đã có được bằng hai, ba giọt nước bạn sẽ được cái gọi là sắc phổ "đã hiện hình", trong đó các dải vùng có màu khác nhau được tách biệt nhau một cách rõ rệt hơn so với trước. Bạn sẽ phân biệt được các màu ứng với các cation: màu hồng của coban, màu lam lục của niken, màu nâu vàng của sắt. Ta có thể tiến hành cách phân tích này bằng kiểu sắc ký khác gọi là sắc ký lớp mỏng mà ta đã nói đến trước đây một ít. Ta để chất hấp phụ - nhôm oxit - ở dạng ướt lên mặt thủy tinh. Sau khi khô, nhỏ lên nó 1 - 2 giọt dung dịch khảo sát. Ion nào trong cột đứng đã nằm ở dải đầu thì bây giờ sẽ nằm ở giữa. Các dải vùng thứ hai, thứ ba, v.v. nằm xung quanh nó thành những vòng tròn. Để chúng tách biệt nhau rõ rệt hơn, ta làm hiện hình sắc phổ bằng một giọt nước. Khi có được các sắc phổ đối với nhiều ion khác nhau, ta có thể tiến hành phân tích một dung dịch chưa biết. So sánh sắc phổ thu được với các sắc phổ đã có, ta xác định được sự có mặt của ion này ion kia trong hỗn hợp khảo sát. Dựa vào độ lớn của dải vùng, có thể xác định định lượng nồng độ của ion cụ thể.

Trong trường hợp phải tách hỗn hợp những ion không màu, phép phân tích có phần phức tạp hơn. Điều quan trọng trong trường hợp

này là phải chọn chất hiện hình để các ion khảo sát tạo ra với nó những hợp chất có màu sắc khác nhau. Người ta phân tích như vậy đối với các dung dịch chứa các ion chì và thủy ngân, các axit poliphotphoric, còn trong hóa học hữu cơ thì đối với các hỗn hợp aminoaxit. Đối với các ion Pb^{2+} và (Hg^{+}), người ta làm hiện hình nhờ sự tạo thành các cromat của chúng:



$$2HgNO_3 + K_2CrO_4 = Hg_2CrO_4 + 2KNO_3$$



$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3$$

Những hợp chất kém phân ly được tạo thành có màu sắc khác nhau: thủy ngân cromat có màu da cam, còn chì cromat có màu vàng. Sau khi cho hỗn hợp chứa những ion Pb^{2+} hay Hg^{+} vào cột sắc ký chứa nhôm oxit, ta cho thêm vào nó 2-3 giọt nước. Nước trong trường hợp này tạo điều kiện phân chia tốt hơn các cấu tử, nhưng không ảnh hưởng đến màu, bởi vì các phức aquơ của chì và thủy ngân đều không màu. Còn sự hiện hình thì thực hiện bằng dung dịch K_2CrO_4, được đưa vào với lượng 5-6 giọt. Sự tạo thành dải da cam hay dải vàng chứng tỏ sự có mặt ion tương ứng trong dung dịch. Trong trường hợp các cation thủy ngân và chì cùng có mặt, các dải sẽ phân bố dải này dưới dải kia theo chiều cao của cột sắc ký.

Đối với các cation, cũng như anion, có cái gọi là các dãy hấp thụ ứng với sự phân bố của các ion trên các chất hấp phụ. Đứng đầu dãy hấp thụ là những ion có khả năng hấp thụ lớn nhất đối với chất hấp phụ đã cho. Chẳng hạn, trong số các anion phổ biến nhất thì ở cacbonat CO_3^{2-} và sunfit (SO_3^{2-}) sự khác nhau rất lớn và nó cho phép áp dụng sắc ký để làm cho các dung dịch không còn chứa cacbonat và bicacbonat. Điều này được sử dụng trong các thiết bị làm mềm nước cứng.

Trong một số trường hợp, sự tách sắc ký có thể tiến hành trên giấy lọc bình thường. Bằng cách này, ta có thể tiến hành phân tích hỗn hợp chứa các thuốc nhuộm thuộc những loại khác nhau. Nếu ta nhỏ lên giấy lọc một, hai giọt hỗn hợp xanh metylen và rođamin hay

xanh metylen và eozin, thì trên mặt giấy tạo thành một vết có màu phức tạp. Ở giữa có màu chàm, bởi vì xanh metylen đã nằm ở đấy. Ở ngoại vi vết xuất hiện màu của rođamin hay eozin. Trong trường hợp này chúng ta có sắc ký mao dẫn. Cơ sở của nó là sử dụng tính chất mao dẫn bề mặt của các thể xốp. Bề mặt của những chất như xơ vải hay giấy, được phủ một lưới mao quản có kích thước khác nhau. Thường thường, bề mặt này có điện tích mang dấu xác định. Do đó, sự hấp phụ trong các mao quản sẽ phụ thuộc vào điện tích và vào kích thước các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt vật thể đã cho.

Trong ví dụ đã nêu ở trên, xảy ra hiện tượng sau. Giấy trong dung dịch nước tích điện âm. Có nghĩa là, hạt điện tích dương dễ tiến gần đến bề mặt nó hơn. Xanh metylen lại đúng là cation. Tương tác của nó với giấy và sự hấp phụ sẽ mạnh và nó nằm ở giữa vết. Rodamin và eozin tương tác với mặt giấy yếu hơn và do đó bị đẩy ra vùng ngoại vi. Sự khác nhau về khả năng bị hấp phụ và hoạt tính mao dẫn dẫn đến sự phân bố các thuốc nhuộm trên giấy lọc dưới dạng những vòng đồng tâm.

Để thực hiện những phân tích phức tạp hơn và tách các hỗn hợp gồm nhiều cấu tử, giấy lọc loại thông thường ít công dụng. Chúng quá mỏng, không đủ xốp. Các mao quản trong chúng bé và các phân tử lớn không thể xuyên qua được. Để tách một số chất, đòi hỏi phải dùng loại giấy lọc đặc hiệu. Người ta nhỏ các dung dịch ban đầu dưới dạng giọt cách mép giấy một khoảng nào đấy, trên cái gọi là đường xuất phát. Sau đó nhúng mép giấy vào chậu chứa pha linh động - một dung môi đã được chọn sẵn. Dung môi thấm ướt giấy, lan ra và theo nó các chất tạo thành hỗn hợp cũng lan theo. Những cấu tử được hấp phụ kém hơn sẽ cùng với dung môi lan nhanh hơn. Sau một khoảng thời gian xác định, người ta sấy khô giấy và phun chất chỉ thị lên để làm hiện hình các vết cấu tử.

Để xác định chất gì, ở đâu, người ta tiến hành song song thí nghiệm với dung dịch có chứa những hợp chất đã biết. Sau đó so sánh

vị trí các vết của các mẫu và của các cấu tử trong hỗn hợp. Có thể áp dụng một phương thức khác: đo phần khoảng cách mà vết đã đi qua so với chiều dài đường đi của dung môi. Khi đó chỉ cần biết trước phần khoảng cách này là bao nhiêu đối với một chất nào đấy. Chẳng hạn, người ta đã xác định sự có mặt của một aminoaxit trong hỗn hợp bằng cách như vậy. Trong trường hợp này, chất hiện hình là ninhiđrin.

Ngoài giấy và nhôm oxit để làm chất hấp phụ, người ta có thể dùng một loại chất hữu cơ và vô cơ: hồ tinh bột, saccarozơ nhựa tổng hợp, silicagen (SiO_2), pemutit, magie, kẽm oxit, v.v. Thường dùng nhất là silicagen và các nhựa tổng hợp. Các nhựa tổng hợp này được gọi là ionit, vì trong thành phần của chúng có chứa các nhóm có khả năng trao đổi ion của mình với ion có trong dung dịch khảo sát. Sắc ký sử dụng các nhựa này được gọi là sắc ký trao đổi ion. Cần phải thấy rằng đối với sắc ký trao đổi ion, cũng như đối với đa số các kiểu sắc ký hiện đại khác, hoàn toàn không nhất thiết là các ion và các cấu tử khác của hỗn hợp phải tạo ra những hợp chất có màu.

Chỉ có kiểu phân tích sắc ký cổ nhất, kiểu hấp phụ chất lỏng, mà các thí nghiệm của M.X. Txvet đã tiến hành, mới đòi hỏi các cấu tử được tách phải có mỗi cấu tử một màu riêng hoặc phải tạo ra những hợp chất có màu khác nhau với cùng một chất. Ngày nay yêu cầu này không còn nữa. Các chất từ cột sắc ký đi ra được nhận dạng không phải theo màu, mà theo những dấu hiệu khác: độ dẫn nhiệt, cực đại trong phổ hấp thụ tử ngoại hay hồng ngoại, khối lượng phân tử và ion, độ phóng xạ và hàng loạt những đặc điểm cá biệt khác.

Nhà sáng lập ra sắc ký đã dùng chất phụ rắn và chất lỏng linh động. Khi nghiên cứu hiện tượng sắc ký người ta nhận thấy rằng tiện hơn là nên thay chất lỏng linh động bằng một dòng khí trơ, còn chất hấp phụ rắn thì thay bằng một chất - mang, xốp có bề mặt được tẩm chất lỏng. Và thế là xuất hiện một trong những kiểu sắc ký cơ bản là sắc ký khí - lỏng.

Người ta cho mẫu vào một hệ thống được đun nóng, từ hệ thống này chất ở dạng hơi được mang ra bằng một khí trơ (nitơ, heli hay agon) và đi qua chất lỏng đã được hấp phụ trên chất - mang. Các hạt được phân bố giữa những khoảng khác nhau của chất - mang. Sau khi toàn bộ hỗn hợp chất đã được phân bố trên chất - mang ứng với các khả năng liên kết với bề mặt của các chất, chất khí (nitơ, heli, v.v.) mà trong suốt thời gian này tiếp tục đi qua hệ thống, bắt đầu rửa sạch các cấu tử. Với những điều kiện thí nghiệm cố định (tốc độ của dòng, áp suất, nhiệt độ), thời gian từ lúc cho mẫu vào đến lúc mẫu thoát ra khỏi cột là đặc trưng đối với mỗi hợp chất. Thông thường thời điểm mẫu thoát ra được xác định theo độ dẫn nhiệt khác nhau của chất khí tinh khiết và chất khí có chứa các hơi của các chất. Do sự khác nhau về độ dẫn nhiệt mà tạo ra hiệu số nhiệt độ và hiệu số tương ứng của điện trở các dây đặt trong chất khí. Điều này được xác định trên băng giấy, ở biểu đồ trên giấy xuất hiện một đỉnh mà điện tích của nó tương ứng với lượng hợp chất đã thoát ra từ máy sắc ký. Do vậy mà người ta biết được những chất gì có ở trong mẫu phản ứng đã lấy và có với lượng bao nhiêu.

Qua những thí nghiệm được tiến hành rộng rãi, người ta đi đến xây dựng một số kiểu máy sắc ký khí - lỏng. Đơn giản nhất là máy sắc ký chính diện được dùng để tách những chất tương tác rất khác nhau với chất hấp phụ. Hỗn hợp phân tích được đi qua cột một cách liên tục. Các cấu tử, bắt đầu từ cấu tử ít bị hấp phụ nhất, thoát ra khỏi cột. Thường thường dòng khí - mang đi qua liên tục, còn hỗn hợp phải tách thì thành chu kỳ. Do độ bị hấp phụ khác nhau mà các cấu tử thoát ra trong những khoảng thời gian khác nhau.

Ở dạng ép, hỗn hợp được chuyển bằng chất khí - mang, và sau đó người ta cho một chất khí đi qua, chất khí này được hấp phụ tốt hơn mọi cấu tử và như một cái pittông, nó ép các cấu tử ra khỏi cột. Đôi khi đồng thời với chất khí ép, người ta còn tác động đun nóng. Phương pháp sắc ký này được gọi là sắc ký nhiệt. Đến nay có tất cả

vài chục kiểu phân tích sắc ký, từ những kiểu cổ và đơn giản nhất là sắc ký hấp phụ và giấy đến sắc ký ion, oxi hóa - khử và sắc ký nhiệt. Việc chọn cách này hay cách kia là tùy thuộc vào mục đích mà các nhà nghiên cứu đặt ra.

Phương pháp sắc ký chẳng những cho phép tách các hỗn hợp phức tạp gồm những chất có màu khác nhau. Mà bằng sắc ký, người ta tinh chế các sản phẩm phản ứng và tách những cấu tử quý, kiểm tra sản xuất và xác định sự có mặt của các cấu tử này nọ trong hỗn hợp phản ứng, tiến hành phân tích nhanh và phân tích nhanh chính xác. Ví dụ khi tách các đồng vị phóng xạ và phát hiện các nguyên tố mới, cần thiết phải dùng sắc ký. Thiếu nó ta không thể tách và tinh chế kỹ các nguyên tố đất hiếm, bởi vì chúng có những tính chất hóa học bình thường giống nhau. Người ta dùng sắc ký để tách những hợp chất tinh khiết như các vitamin, các điều tiết tố, các thuốc kháng sinh và những dược phẩm khác. Nó cho phép cô đặc các chất từ những dung dịch rất loãng. Ở Nhật bản, những thí nghiệm khai thác uran và vàng từ nước biển đã được thực hiện bằng sắc ký.

Sắc ký được áp dụng rất rộng rãi vào các mục đích phân tích: khi xác định tính đồng nhất của các chất; kiểm tra sự tổng hợp và chất lượng các thuốc nhuộm hữu cơ và các hợp chất khác; nghiên cứu cấu trúc phân tử bằng cách thiết lập mối liên hệ giữa khả năng bị hấp phụ và cấu tạo của hợp chất đã cho.

Sắc ký đã vượt xa khuôn khổ tên gọi nguyên văn của nó. Sau khi bắt đầu tồn tại như là sự ghi màu, nó đã trở thành một trong những công cụ vạn năng trong tay các nhà nghiên cứu, cho phép đặt ra và giải quyết những nhiệm vụ ngày càng phức tạp, tinh vi và đa dạng hơn.

Điều này được quyết định bởi tính đa dạng của các phương pháp sắc ký. Chúng khác nhau một là vì môi trường mà trong đó xảy ra sự tách (người ta phân ra sắc ký khí, sắc ký khí - lỏng và sắc ký lỏng); hai là vì các cơ chế tách (sắc ký phân tử hay hấp phụ, sắc ký trao đổi

ion, sắc ký kết tủa và sắc ký phân phối); ba là vì hình thức tiến hành quá trình (sắc ký cột, sắc ký mao dẫn, sắc ký giấy và sắc ký lớp mỏng).

Sắc ký đã giải quyết những nhiệm vụ mà nếu bằng phương pháp khác thì thực tế không thể giải quyết được. Chẳng hạn hơn một trăm năm các nhà hóa học đã suy nghĩ nát óc về bí mật của các axit photphoric. Khi hiđrat hóa anhiđrit photphoric thì thu được những axit gì và theo trình tự như thế nào? Mãi đến những năm 40 của thế kỷ này, các nhà nghiên cứu Xô viết mới nghiên cứu được những tiên đề lý thuyết và xác nhận chúng bằng thí nghiệm. Và sắc ký đã giúp họ một cách đắc lực.

Sự có mặt của các axit chứa từ 5 đến 12 nguyên tử photpho trong phân tử và trình tự tạo thành các axit đó khi hiđrat hóa anhiđrit photphoric đã được xác định bằng phương pháp sắc ký giấy khá đơn giản. Đồng thời sắc ký hai chiều cũng đã được áp dụng.

Sắc phổ ban đầu nhận được bằng phương pháp đã được mô tả ở mục 5.14. Để nhận được nó, người ta lấp những dung dịch ban đầu có chứa hỗn hợp các axit photphoric được lấy trong những thời điểm khác nhau của phản ứng hiđrat hóa anhiđrit photphoric. Người ta đã dùng dung môi kiềm.

Sau đó (trước khi xử lý với chất chỉ thị) người ta áp dụng cách tách theo hướng thẳng góc với hướng ban đầu và dùng chất hiện hình axit. Tiếp đó, xử lý tờ giấy với chất chỉ thị. Trước mắt các nhà nghiên cứu đã hiện ra cảnh sau: những vết tương ứng với từng axit poliphotphoric một được phân bố thực tế là trên toàn bề mặt tờ giấy. Đồng thời mỗi một axit có một vết tương ứng riêng.

Sự nhanh chóng và độ chính xác của phương pháp sắc ký cho phép xác định và đồng nhất một chất ngay trong trường hợp khi chất đó có mặt với lượng một vài nguyên tử, ví dụ như khi tìm các nguyên tố mới. Người ta cho hỗn hợp chứa các đồng vị của nguyên tố phải tìm đi qua cột trao đổi ion, và nguyên tố mới được xác định theo bức xạ

phóng xạ. Mỗi nguyên tố trong cột sắc ký chiếm một vùng xác định, và các nguyên tố kế tiếp nhau thoát khỏi cột. Sự xuất hiện của một nguyên tố được kèm theo một kiểu bức xạ hoàn toàn xác định. So sánh thời gian và trình tự thoát khỏi cột sắc ký và đặc điểm bức xạ cho phép quyết định về sự có mặt của nguyên tố mới.



6 "ĐẠI SỐ HỌC VÀ SỰ HÀI HÒA" CỦA MÀU SẮC (Lời bạt)

Cuộc du lịch vào thế giới hóa học và màu sắc đến đây là kết thúc. Tất nhiên chúng ta không thể nhìn hết mọi ngóc ngách của thế giới đa màu, đa dạng này. Vả lại mục đích đặt ra cũng khác - không phải là tham quan, mà là nghiên cứu sâu. Trong khoa học vẫn chưa nói lên tiếng nói cuối cùng về màu sắc và chắc chắn là không phải sẽ có trong một mai được. Có thể các bạn đọc trẻ tuổi đang bước vào thế giới khoa học và kỹ thuật rộng lớn sẽ mở đường khám phá ra những quy luật chi phối màu sắc mà hiện nay vẫn chưa tìm ra.

Nhưng chúng ta cũng đã biết được những nét cơ bản. Giờ đây chúng ta đã có thể trả lời ngài W. Raley: vì sao máu đỏ mà cỏ xanh. Đấy không còn là một điều bí ẩn nữa. Màu được quyết định bởi trạng thái của electron trong phân tử của hợp chất. Mọi biểu hiện của màu sắc đều được phản ánh một cách rất chính xác và hài hòa trong các quan niệm của thuyết cơ lượng tử: photon trong dòng ánh sáng "đập vào" tương tác với electron trong phân tử, kích thích electron và gây ra màu. Trong đơn chất, trạng thái electron của những nguyên tử riêng biệt là quan trọng đối với sự xuất hiện màu. Trong các tinh thể thì đó là sự phân bố không gian, liên kết hóa học và vị trí biến động của các mức năng lượng electron. Trong các hợp chất vô cơ, giữ vai trò chính yếu là sự phân cực của các ion dẫn tới sự phân bố mật độ electron của các ion so với trạng thái vỏ electron của các nguyên tử riêng biệt. Trong các phân tử hữu cơ thì hệ thống các liên kết hóa học tạo ra một quần thể electron mà trong đó các electron π đóng vai trò

chính yếu, lại có ý nghĩa cơ bản.

Mới đây người ta đã phát hiện ra cấu trúc phân tử trong cơ thể chúng ta chịu trách nhiệm tiếp thu mùi rất giống các cấu trúc phân tử tiếp thu kích thích ánh sáng và màu sắc. Và tất cả chúng đều là những bộ thu cực kỳ nhạy đối với các biến đổi trạng thái của electron. Vấn đề ở đây chỉ có một, đó là sự biến đổi nhỏ trạng thái năng lượng của các mức electron và khả năng phân biệt và định hình các mức này của các phân tử. Trên cơ sở giống nhau này, ta có thể nói một cách hình ảnh rằng chúng ta "ngửi các phân tử" và "ngửi ánh sáng" hay "nhìn thấy các phân tử" bằng mũi và "ngửi ánh sáng" bằng mắt. Ở cấp độ phân tử và electron, sự kết hợp thông thường các từ không còn có ý nghĩa nữa. Trong bình diện này đang mở ra một phạm vi hoạt động rộng lớn đối với trí tò mò và kiên nhẫn của các nhà nghiên cứu. Tuy nhiên sự xuất hiện màu sắc phụ thuộc chẳng những vào cấu trúc electron bên trong, mà còn vào nhiều nhân tố bên ngoài nữa. Chính điều này cho phép ta nghĩ rằng một chân trời bao la đang mở ra cho các nghiên cứu và trí tưởng tượng của các nhà bác học và các họa sĩ, những kiến trúc sư và những người đại diện cho nhiều ngành chuyên môn khác mà hoạt động, lao động và sáng tạo của họ gắn liền với màu sắc.

Ở buổi đầu của nền văn minh, các nhà nho, các triết gia, các họa sĩ và các nhà bác học đã cố tìm hiểu bí mật của ánh sáng và màu sắc. Các bạn hãy còn nhớ những truyền thuyết kể rằng thượng đế đã đi xe khắp bầu trời để ban lửa và ánh sáng. Các triết gia cổ Hy Lạp đã đề ra một số thuyết về bản chất của ánh sáng. Theo một trong các thuyết này thì ánh sáng là cái bắt nguồn từ mắt của chúng ta. Thuyết đó cho rằng chúng ta nhìn thấy vật và màu sắc của chúng khi ta hướng dòng ánh sáng từ mắt chúng ta vào chúng. Thuyết này đã nhận ra một điều chủ yếu có lý là ánh sáng và màu sắc liên hệ với nhau thành một khối. Về sau này việc nghiên cứu ánh sáng đã được xem là độc quyền của vật lý, trong khi đó quan tâm đến bản chất của màu sắc lại là công

việc chủ yếu của các nhà hóa học. Và nếu như trong suốt một thời gian dài, người ta cho rằng "ánh sáng là vết sẫm nhất trong vật lý", thì ta có thể khẳng định rằng màu sắc là một trong những điểm được nghiên cứu kém nhất trong hóa học.

Các công trình của những nhà bác học vĩ đại như I.Newton và A.Einstein đã khám phá bản chất của ánh sáng. Các công trình của nhiều thế hệ các nhà hóa học đã xác định được mối liên hệ giữa cấu trúc của chất với sự có màu của nó. Tuy nhiên hiện nay vấn đề về ánh sáng và màu sắc hãy còn nhiều điểm chưa rõ, đòi hỏi phải nghiên cứu. Mỗi bước đi trên con đường nhận thức các hiện tượng của ánh sáng và màu sắc gắn liền với cuộc đấu tranh về tư tưởng và xung đột về quan điểm. Nhân đây, ta có thể nhớ lại cuộc tranh luận giữa hai bậc thiên tài của thi ca và khoa học - giữa Wolfgang Goethe và Isaac Newton. Tất nhiên, tự thân hai ông không thể tiến hành cuộc tranh luận này. I.Newton đã phát minh ra quang phổ vào thế kỷ XVII, còn W.Goethe thì thách thức với thuyết ánh sáng của Newton vào thế kỷ XIX. Có thể thấy rằng vấn đề thật khá gay go, nếu như sau nhiều thế kỷ làm việc và nghiên cứu mà đến nay vẫn phải dùng một số thuyết đôi khi mâu thuẫn với nhau để giải thích hiện tượng của ánh sáng và màu sắc. Các nhà bác học thỉnh thoảng lại thay đổi quan điểm của mình về vấn đề này. Lẽ nào đây lại không phải là dấu hiệu về mặt yếu của khoa học hay sao? Tuy nhiên nếu như vậy thì xin được phép đặt ra một câu hỏi ngược lại: vậy thì trình độ của khoa học và kỹ thuật hôm nay sẽ như thế nào, nếu như các nhà bác học không có khả năng thay đổi quan điểm của mình? Bởi lẽ đây chính là phép biện chứng của sự phát triển.

Tác giả hy vọng rằng từ quyển sách này bạn đọc đã hiểu rằng để giải thích hiện tượng ánh sáng cần phải dùng một số thuyết. Đây không phải là dấu hiệu về mặt yếu của khoa học, mà là lời kêu gọi hành động. Thế giới màu sắc là có thể nhận thức được và mỗi một phát minh ra đời lại mở ra trước mắt con người ngày một hoàn hảo

hơn bức tranh hài hòa của thế giới này.

"Càng quan sát thế giới này, ta càng thấy rõ rằng màu sắc đã được tạo ra cái đẹp. Và cái đẹp này không phải là điều thỏa mãn tính cầu kỳ của con người, mà là điều cần thiết cho con người". Và tôi cũng muốn dùng những lời lẽ này của tác giả người Pháp J.Grant, lấy trong cuốn sách "Màu sắc trong đời sống" để kết thúc câu chuyện.



G. N. FAĐEEV

HÓA HỌC VÀ MÀU SẮC

Hiệu đính: HOÀNG NHÂM

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Người dịch: HOÀNG NHÂM, VŨ MINH
Biên tập: NGUYỄN HUY TIẾN
Sửa chế bản: QUANG HUY
Trình bày bìa: HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO, HÀ NỘI

In 1000 cuốn, khổ 14,5 x 20,5cm. Tại Xí nghiệp in 19-8. Số 3 đường Nguyễn Phong Sắc - Nghĩa Tân - Cầu Giấy - Hà Nội.
Giấy phép xuất bản số: 84-68-13/11/2000.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 2 năm 2001.


EBOOK SOS
Wherever You Go